

000044 11 04

ESCUELA POLITÉCNICA SUPERIOR  
UNIVERSIDAD CARLOS III DE MADRID



INGENIERÍA TÉCNICA INDUSTRIAL:  
MECÁNICA

PROYECTO FIN DE CARRERA

Diseño de un reactor de transesterificación  
para la producción de biodiesel



AUTOR: MARTIN GALLARDO HIPÓLITO  
TUTOR: ULPIANO RUIZ-RIVAS

JUNIO 2008



# PROYECTO FIN DE CARRERA

## Diseño de un reactor de transesterificación para la producción de biodiesel



Martín Gallardo Hipólito

Tutor: Ulpiano Ruiz-Rivas

DEPARTAMENTO DE TÉRMICA Y FLUIDOS  
DE LA UNIVERSIDAD CARLOS III DE MADRID

# Tabla de contenidos

---

Tabla de contenidos .....	4
<b>1 Introducción</b> .....	6
<b>2 Objetivos específicos</b> .....	7
<b>CAPÍTULO I: REVISIÓN TECNOLÓGICA</b> .....	8
<b>3 La revolución verde</b> .....	8
<b>4 Las energías renovables</b> .....	11
4.1 ¿Qué son las energías renovables? .....	11
4.2 El protocolo de Kyoto .....	11
4.3 La Unión Europea contra el cambio climático .....	12
<b>5 La biomasa</b> .....	17
5.1 ¿Qué es la biomasa? .....	17
5.2 Tipos de biomasa .....	19
5.3 Directrices de la Unión Europea para la biomasa .....	20
5.4 Biodiésel y Bioetanol .....	22
5.5 Directrices de la Unión Europea para los biocarburantes .....	23
<b>6 Biomasa para biodiésel</b> .....	24
6.1 Tipos de biomasa para biodiésel .....	24
6.2 Propiedades .....	25
6.3 El aceite de colza .....	27
<b>7 Biodiésel</b> .....	31
7.1 El ciclo del Biodiésel .....	31
7.2 La transesterificación de los ácidos grasos de los aceites vegetales ....	32
7.3 Procesos existentes de transesterificación.....	36

CAPÍTULO II: MODELIZACIÓN DE UN REACTOR DE TRANSTERIFICACIÓN .....	38
<b>8 Proceso</b> .....	38
8.1 Proceso discontinuo para producción por lotes “Bench Scale” .....	38
8.2 Características de Reactivos y Productos .....	41
8.3 Variables y Parámetros que intervienen .....	44
<b>9 Modelización del reactor</b> .....	47
9.1 Diseño del reactor .....	47
9.2 Modelización matemática del reactor mediante Mathcad .....	50
9.3 Coste económico del proceso y presupuesto del reactor.....	76
9.4 Análisis de resultados .....	78
CAPÍTULO III: APLICACIONES E IMPACTO AMBIENTAL .....	79
<b>10 Aplicaciones</b> .....	79
10.1 Motores de combustión interna .....	79
10.2 Generación eléctrica .....	82
<b>11 Impacto ambiental</b> .....	83
11.1 Introducción .....	83
11.2 Ciclo del carbono .....	85
11.3 Balance energético global .....	89
11.4 Cultivos energéticos .....	91
CAPÍTULO IV: CONCLUSIONES .....	96
<b>12 Conclusiones</b> .....	96
12.1 Resumen de proyecto .....	96
12.2 Posibles líneas de investigación futuras .....	97
12.3 Agradecimientos .....	98
<b>Bibliografía</b> .....	99
<b>Anexos</b> .....	103
<b>Contenido del soporte informático adjunto</b> .....	109

# 1 INTRODUCCIÓN

El siguiente estudio se centra en el aprovechamiento de la biomasa, en concreto, en la utilización de la biomasa para biocombustibles, y en la sustitución de los actuales combustibles fósiles por los nuevos combustibles “verdes”.

A través del estudio se realizará una revisión de las tecnologías relacionadas caminando siempre desde lo genérico hasta lo específico, para posteriormente abordar, mediante métodos computacionales, la modelización de un reactor de transesterificación que sea capaz de transformar el aceite vegetal de colza en biodiésel que cumplan los estándares actuales. Se estudiará un reactor para producción en laboratorio y sobre todo con vistas a su utilización en pequeñas comunidades agrícolas, por lo que el estudio del coste energético y monetario del mismo deberá ser contenido. Se utilizará el programa informático Mathcad para conseguir los mejores resultados posibles. Para finalizar abordaremos las principales aplicaciones y ventajas e inconvenientes desde el punto de vista mecánico y ambiental, realizando un estudio sobre la diferencia de emisiones y el balance energético global del proceso.

El proyecto, pues, constará de tres partes bien diferenciadas que resumimos a continuación:

La primera parte es una exposición general de la materia en el entorno del dilema provocado por el calentamiento global y la crisis energética mundial siempre desde el punto de vista de la Unión Europea. Gradualmente particularizaremos la cuestión en las energías renovables y más en concreto, en la biomasa, para terminar enfocando el tema sobre los biocombustibles y los posibles procesos actuales de transesterificación. Se pretende en esta primera parte acercar al lector a la naturaleza del estudio, a su importancia, a definiciones importantes, y a sus posibilidades de futuro, ventajas e inconvenientes.

La segunda parte es la más importante de este trabajo, se trata de la modelización de un reactor de pequeña escala orientado a la investigación científica o a pequeñas comunidades. Finalmente se desarrollará con ayuda de programas informáticos un código que guíe el comportamiento de nuestro reactor a fin de obtener resultados para diferentes necesidades y condiciones de contorno.

La tercera parte estudiará apartados complementarios como las aplicaciones y posibilidades del biocombustibles, el rendimiento del proceso, la evaluación de impacto ambiental basada en el ciclo del carbono y el balance energético y un informe de conclusiones sobre el trabajo.

## **2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

Los principales objetivos de nuestro estudio se pueden resumir en los siguientes puntos:

- Revisión completa de los aspectos fundamentales de la tecnología.
- Presentación de los procesos de transesterificación existentes.
- Implementación de un proceso de transesterificación por lotes.
- Diseño de un reactor de transesterificación.
- Estudio de impacto ambiental.
- Discusión de los resultados y alternativas.

Sin más dilación presentamos un estudio cuyo principal objetivo, y que engloba a todos los demás, es abrir el abanico de posibles investigaciones en torno a la biomasa que se han venido realizando en la Universidad Carlos III de Madrid, y que espero, motive a otros estudiantes que quieran llevar a cabo sus propias ideas.

# CAPÍTULO I: REVISIÓN DE LA TECNOLOGÍA

---

## 3. LA REVOLUCIÓN VERDE

*“¿Crees que el mundo que te rodea está equivocado?  
No tienes forma de saberlo.  
Todo está equivocado a los ojos del hombre, entonces,  
¿de qué sirve luchar?”  
- La Rebelión de Atlas -  
- Ayn Rand-*

Se suele decir que el futuro está en nuestras manos. Pero son nuestras manos las que conducen los automóviles, las que construyen más máquinas, las que encienden las luces. El ordenador sobre el que escribo y la luz que me ampara consumen energía posiblemente de una central térmica. Más tarde me ducharé con agua calentada por gas natural y cenaré alimentos conservados en un frigorífico antes de ser cocinados sobre una placa de inducción. Hasta el mismo despertador que nos hace abrir los ojos está encadenado a la Energía.

La Energía mueve un mundo imposible de detener ya porque parar es una palabra que no está escrita para que obedezca la curiosidad y ambición humanas. La mayor parte de la energía que consumimos procede directa o indirectamente de los combustibles fósiles. La importancia de éstos en el último siglo ha sido capital, manchando con su negro sello todos los sectores económicos y sociales y elevando a la humanidad a niveles de vida nunca antes alcanzados. Años y años gritando como en los barcos de vapor: “Madera, más madera” nos ha hundido en una rutina de consumo que hemos aceptado como normal. El hombre es un animal de costumbres. Lamentablemente todo en la vida tiene sus consecuencias, y el precio que hemos de pagar por ellos se presenta cada día más caro.

Nuestra quema trae consigo enfermedades para la tierra, y por consiguiente, para los hombres. Las catástrofes naturales y el calentamiento global devengan en hambrunas y escasez, la pérdida de biodiversidad es un crimen contra la evolución, la contaminación del aire es un cáncer que se instala en nuestros pulmones. Por desgracia el hombre solo padece realmente en lo particular, es así de egoísta, le ha quedado esa parte de animal. La empatía es parte de la vacuna “verde”.

Por otra parte, la creciente carestía de los combustibles fósiles, además de traer consigo consecuencias económicas y sociales realmente graves como el incremento de los precios, guerras por el control de la producción y migraciones masivas, merma nuestra capacidad de maniobra para rectificar cada día más, pues para cambiar los sistemas actuales sería necesario un esfuerzo impensable sin un último aliento fósil.



Nos queda, entonces, apostar aún más fuerte por una progresiva asimilación de nuevas formas de energía para poder frenar el cambio climático y adaptarnos a los cambios antes de que sucedan. Pero vayamos de lo general a lo particular, busquemos soluciones concretas ya que una de las más ácidas críticas que se vierten contra la última proliferación de ensayos sobre el cambio climático es la demagogia y el excesivo verbo. Los ingenieros son esa parte esencial de la maquinaria que intenta conectar lo teórico y lo práctico.

Dentro de los combustibles fósiles un sector muy importante es el de los combustibles líquidos para motores de combustión interna. Ya sea por el transporte individual o colectivo de personas o de mercancías por tierra, mar y aire, se consumen al día millones de barriles de crudo refinado y suponen el 21% de las emisiones de gases de efecto invernadero. Los elevados niveles de CO<sub>2</sub> y otros componentes peligrosos expulsados tras la combustión de los mismos, además de la subida del precio del barril de petróleo, han llevado desde hace algunos años al desarrollo de los denominados biocombustibles. Los más utilizados son los sustitutivos de la gasolina y el gasoil, el bioetanol y el biodiésel respectivamente. Se obtienen mediante un proceso llamado transesterificación, que consiste en convertir largas cadenas de ácidos grasos provenientes de aceites vegetales en ésteres. Éstos nuevos combustibles emiten menos contaminación y menos peligrosa, reactivan el sector primario, dan trabajo, liberan a las economías de la dependencia energética del petróleo, se ajustan a las directrices del protocolo de Kyoto, en grandes producciones y con las ayudas gubernamentales que se están implantando pueden entrar en el mercado sin problemas y se constituyen como la manera más fácil de poner al alcance de la gente el cambio, al conformarse como sustitutivos perfectos.

Sin embargo, no todo son ventajas. Existe una gran controversia sobre el desarrollo de estos nuevos combustibles. Se requieren enormes campos de cultivo para abastecer una pequeña parte del consumo de carburante y esto significa más pesticidas y abonos, más erosión, menos selva, y lo que es más preocupante, menos comida. Es un dilema moral quemar alimentos cuando hay gente que se muere de hambre.

Además intervienen otros muchos factores determinantes como la globalización, intereses de las multinacionales, acuerdos comerciales preexistentes, relaciones con las antiguas colonias, legislaciones de aplicación local o comarcal, planes de desarrollo y necesidades energéticas y alimentarias de cada nación.

Cabe destacar, sin embargo, los esfuerzos realizados en los últimos cincuenta años por algunos de los países más desarrollados, que han buscado nuevas soluciones hacia un nuevo horizonte más limpio y sostenible. Europa, tan longeva, ya ha pasado lo suficiente como para saber que el mayor reto que tiene por delante es luchar por la conservación y la sostenibilidad. Naciones como Alemania y Austria se llenan de paneles solares, los países escandinavos aprovechan el potencial de la biomasa, España planta enormes molinos de viento como guiada por su tradición quijotesca.



En otras partes del mundo también se potencian las posibilidades de las nuevas energías, como en California o en Brasil, donde los biocombustibles conforman la mayoría del carburante utilizado.

Creo en esta revolución, creo en el poder de nuestras manos, creo en un futuro mejor, creo en otra forma de continuar nuestro camino, creo en la Energía de la Vida.

## **4. LAS ENERGÍAS RENOVABLES**

### **4.1 ¿Qué son las energías renovables?**

La herramienta más poderosa para llevar a cabo un verdadero cambio en el panorama energético mundial es el desarrollo a nivel global de las energías renovables, aquellas que son, por definición, fuentes de energía basadas en recursos infinitos o que se regeneran ilimitadamente. Éstas aprovechan la energía de fenómenos naturales constantes o variables como la radiación solar, la velocidad del viento, los desniveles en los cauces de los ríos, el ciclo de las mareas o la masa vegetal. Las familias de energías renovables las podemos resumir en:

- Energía Solar
- Energía Eólica
- Energía Hidráulica
- Energía Geotérmica
- Energía procedente de la biomasa

Dentro de cada una se hallan diferentes maneras de obtención de estas energías, por ejemplo, dentro de la energía solar, la energía solar fotovoltaica y la energía solar térmica, y dentro de la biomasa, el biogás, los residuos forestales o los biocarburantes, de los que trata este estudio.

### **4.2 El Protocolo de Kyoto**

El Protocolo de Kyoto de la convención marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático firmado en 1998 [36] otorga una especial relevancia a la capacidad de las energías renovables para frenar el cambio climático provocado por los gases de “efecto invernadero” y fuentes de emisión que se definen en el Anexo I del mismo protocolo. Se definió la reducción de las emisiones en un 15% respecto al nivel base tomado en 1990.

La importancia del Protocolo de Kyoto es vital por el consenso de tantos países más que por la implantación de medidas concretas. El compromiso que firmaron en su día con vistas al periodo comprendido entre 2008 y 2012 se está viendo que superaba con creces las capacidades de hasta los países más ecológicos, pero aún así, sirvió para tender lazos hacia un objetivo común. Parece que la Unión Europea es la que está retomando este espíritu y se está involucrando en aunar esfuerzos hacia un futuro más sostenible con la promulgaciones de leyes y medidas concretas que se unen a las respectivas legislaciones nacionales.

### 4.3 La Unión Europea contra el cambio climático

La Unión Europea es el mayor desafío de integración política, económica y cultural supraestatal en todo el planeta. Bajo un espíritu europeísta y una visión común y solidaria, las actividades de la Unión Europea siempre han ido encaminadas hacia una unificación de todos los países que han conformado el ámbito geográfico e histórico de Europa. Actualmente, además de ser pionera en el desarrollo burocrático de nuevas instituciones y marcos legales de tipo económico y social, se erige como el estandarte de la lucha contra el cambio climático. Los pilares sobre los que se asientan sus acciones por la sostenibilidad se podrían resumir en:

➤ Una política climática comunitaria

- Programa Europeo sobre el Cambio Climático (PECC)
- Reducción de gases de efecto invernadero como objetivo prioritario
- Libro Verde sobre la adaptación al cambio climático (Marzo 2006)
- El protocolo de Kyoto

➤ Una energía menos contaminante y más eficiente

- Centrar el mercado de la energía en la seguridad y sostenibilidad
- Libro Verde sobre la eficiencia energética
- Conseguir que las energías renovables sean una alternativa real y asequible

➤ Medios de transporte más limpios y equilibrados

- Libro Blanco: La política de transportes de cara a 2010
- Reconciliar el transporte por carretera y aéreo con el medio ambiente
- Fomentar el transporte ferroviario, marítimo e intermodal.

➤ Empresas responsabilizadas y competitivas

- Responsabilidad Medioambiental
- Instrumentos de gestión medioambiental
- Limitación de las emisiones atmosféricas ambientales

➤ La agricultura y la ordenación territorial al servicio del medio ambiente

- Silvicultura (Gestión de los bosques)
- Estrategia temática para la protección del suelo
- Vertido de residuos
- Plan de acción a favor de la Agricultura Ecológica

➤ Un marco adaptado para la innovación

- Séptimo Programa Marco de Investigación y Desarrollo Tecnológico (2007-2013)
- Programa Marco para la Innovación y la Competitividad
- Plan de actuación a favor de las tecnologías ambientales
- Plan estratégico Europeo de Tecnología Energética (Plan EETE)

La situación energética actual de la Unión Europea y las estrategias y planes comunitarios sobre energías renovables se presentaron en el Libro Blanco sobre Energía Renovables, resultado de los debates suscitados por el Libro Verde en 1996, y cuya última modificación se realizó en el año 2001. A continuación se presentan las características fundamentales del mismo junto a una revisión del estado energético con datos obtenidos del EUROSTAT.

➤ Objetivo General: Alcanzar, en 2010, una penetración mínima del 12% de las fuentes de energía renovables en la Unión Europea

➤ Objetivos Específicos:

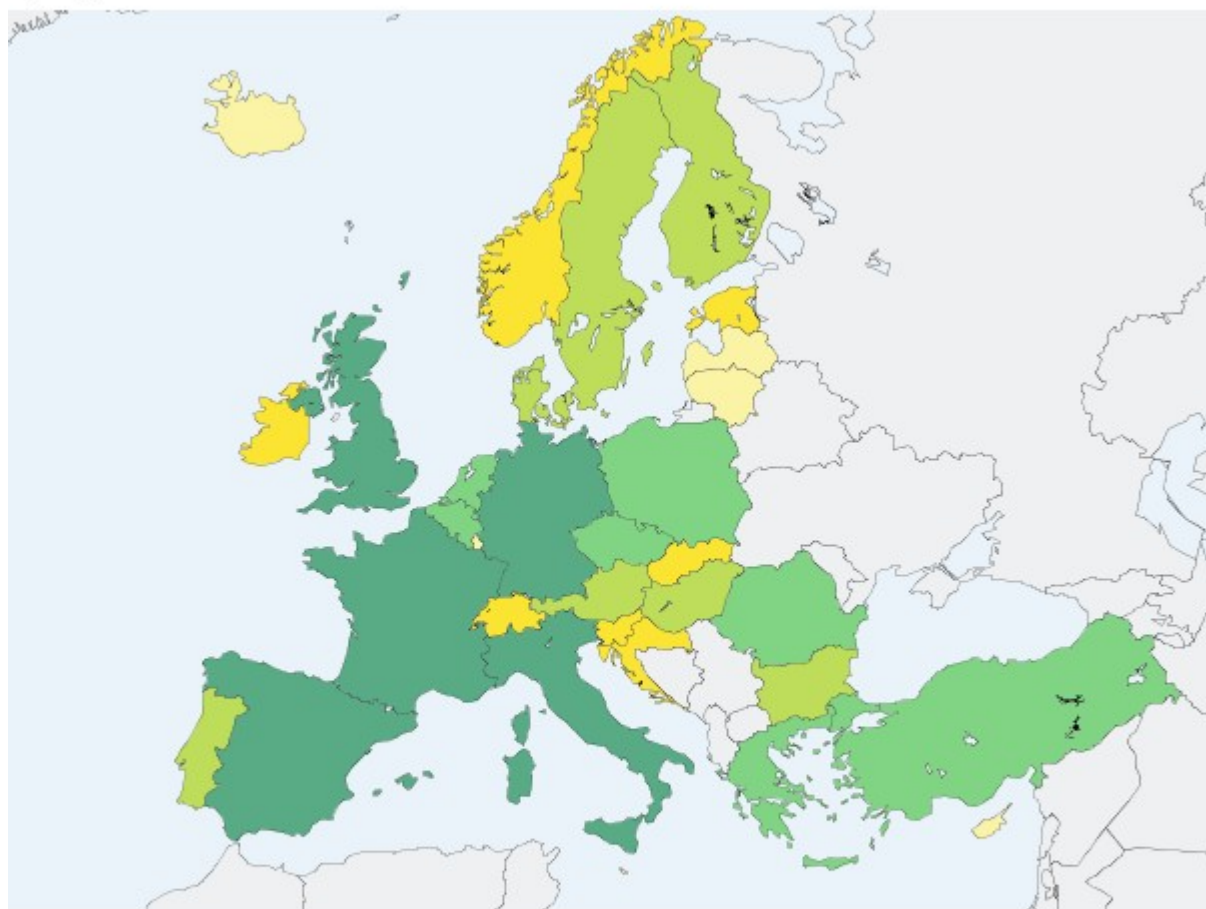
- Reducción de las emisiones de CO<sub>2</sub> (402 millones de toneladas anuales en 2010)
- Una reducción de la dependencia energética (Reducción de las importaciones de combustible en un 17,4%)
- El desarrollo de las industrias nacionales (Ahorro anual de gastos de combustible de 3 millones de Euros a partir de 2010)
- La creación de hasta un millón de nuevos puestos de trabajo

➤ Revisión del Estado Energético de la Unión Europea:

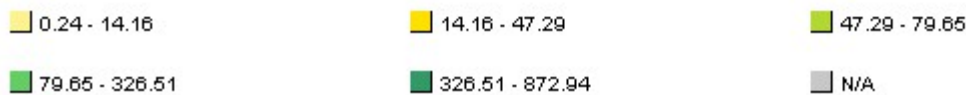
Alrededor del 80% de la energía que se consume en la Europa de los 25 procede de combustibles fósiles. En 2004 la mayor parte era petróleo (42,8%), seguido del gas (24,3%) y la electricidad (20%). La dependencia del petróleo y del gas importado, que en la actualidad se sitúa en torno al 50 % y podría elevarse al 70 % en 2030, además de incrementar la vulnerabilidad de la UE ante los cortes de abastecimiento y el encarecimiento de los precios debidos a las crisis internacionales, evita que la UE conquiste las metas que se ha impuesto respecto a la reducción de las emisiones. En la figura 1 se pueden observar los países miembros que emiten más dióxido de carbono:

## Emissions of carbon dioxide

(Mio t)



Legend (Data 2005)

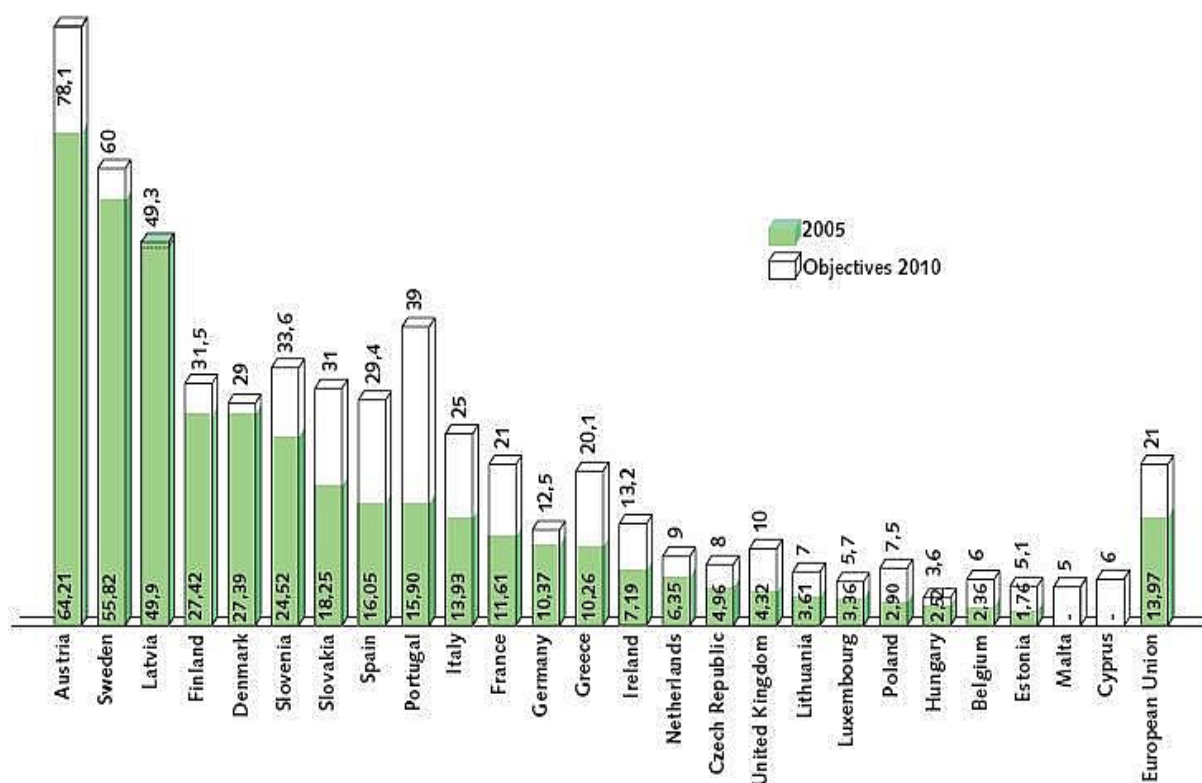


Minimum value:0.24 Maximum value:872.94 eu25:Not available eu15:3482.24

*Figura 1: Emisiones de CO<sub>2</sub> en la Unión Europea en 2005 (en mill. de ton)  
EUROSTAT*

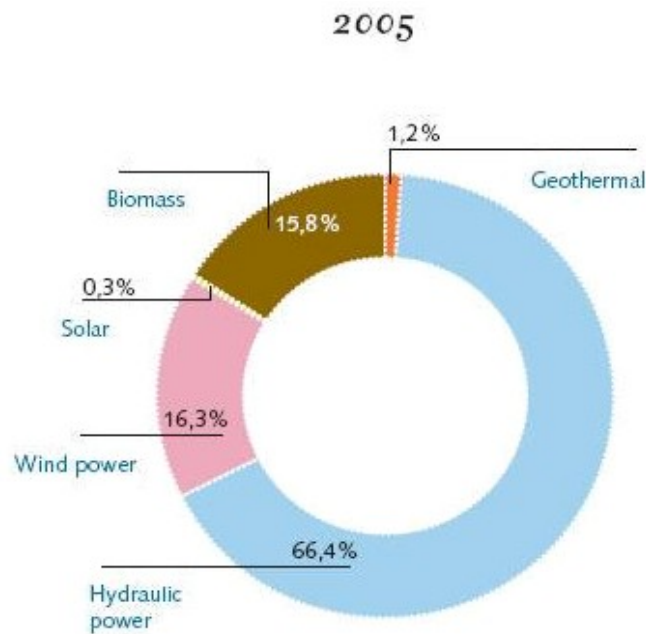
Es lógico que sean los países más industrializados los que más CO<sub>2</sub> emitan, pero entre ellos también se encuentran los que mayor esfuerzo hacen por reducir sus emisiones por medio de las energías renovables. Éstas, que actualmente sólo tienen una cuota del 6% en el consumo interior bruto de energía de la Unión, se perfilan como las dinamizadoras del cambio en su estructura energética. Hay dos caminos abiertos para lograr ese objetivo del 12% de energía renovable sobre el total: la electricidad “verde” y los biocarburantes. En este apartado trataremos de la electricidad por obtenida por energías renovables y más adelante la relación entre el transporte y los biocombustibles.

En 2005, el porcentaje de electricidad renovable en el consumo total de electricidad en la Unión Europea fue del 15 %. Con las políticas y los esfuerzos que actualmente se llevan a cabo, la Comisión calcula que para 2010 se alcanzará un porcentaje del 19%, es decir, un valor próximo a su objetivo, el 21 % para la UE-25. No obstante, los avances son desiguales como se observará en la figura 2. Mientras que países como Alemania, Dinamarca están a punto de realizar su objetivo de 2010, otros tienen aún mucho camino por delante, por ejemplo, Francia, Italia o Portugal. En España los porcentajes dados por Iberdrola sobre el origen de la electricidad que consumimos dan a las energías renovables un 20,6% del total para 2007.



*Figura 2: Porcentaje de electricidad renovable en la UE en 2005 y los objetivos acordados para cada país miembro en 2010. EUROSTAT.*

En cuanto a la distribución de la energía, la hidroeléctrica sigue siendo la principal fuente de electricidad de origen renovable (en 2005 suponía 2/3 del total) aunque su posible crecimiento es muy limitado. La energía eólica, por su parte, es un éxito y registra un fuerte aumento en Europa (el 33 % de las nuevas instalaciones de producción de electricidad). Por su parte, las centrales eléctricas que empiezan a utilizar biomasa han acelerado su crecimiento en los últimos años y ya superan el 16% de la electricidad generada dentro de las energías renovables. Para verlo gráficamente contamos con la figura 3:



*Figura 3: Porcentaje de cada tipo de energía renovable en la electricidad renovable total a nivel europeo para el año 2005. EUROSTAT*

- Medida Comunitaria: «Energía para el futuro: las fuentes de energía renovables». Libro Blanco por el que se establece una estrategia y un plan de acción comunitarios.
- Medidas del Plan de Acción:
  - El acceso no discriminatorio al mercado de la electricidad
  - Medidas fiscales y financieras
  - Nuevas iniciativas en el campo de la bioenergía para el transporte, la producción de calor y de electricidad y, sobre todo, medidas específicas para aumentar la cuota de mercado de los biocarburantes, para fomentar el biogás y desarrollar los mercados de la biomasa sólida
  - El fomento de las fuentes de energía renovables (como la energía solar) en el sector de la construcción, tanto para renovar como para equipar nuevos edificios.
  - Campaña para el despegue de las fuentes de energía renovables, que sostiene la creación de un millón de sistemas fotovoltaicos, 10.000 MW generados por grandes parques eólicos y 10.000 MW por instalaciones de biomasa.

Todo ello dentro de un marco de intensa cooperación entre todos los países miembros por medio de la asimilación de políticas encaminadas al medio ambiente, el empleo, la competencia, las ayudas estatales, la investigación y el desarrollo tecnológico, y muy especialmente, al desarrollo del entorno rural.



## **5. LA BIOMASA**

### **5.1 ¿Qué es la biomasa?**

Ya hemos hablado anteriormente de la biomasa en este estudio, pero antes de continuar con aspectos más avanzados, nos preguntamos “¿Qué es la biomasa?” Bien, la biomasa, abreviatura de masa biológica, es el nombre dado a cualquier materia orgánica de origen reciente, es decir, no fósil, que haya derivado de animales, vegetales, hongos y bacterias como resultado del proceso de conversión fotosintético. La energía de la biomasa deriva del material de vegetal y animal, tal como madera de bosques, residuos de procesos agrícolas y forestales, y de la basura industrial, humana o animales.

Su constitución responde al proceso de captación de la energía solar y su acumulación en las plantas y árboles como energía química. Los carbohidratos, entre los que se encuentra la celulosa, constituyen los productos químicos primarios en el proceso de bioconversión de la energía solar. La biomasa puede utilizarse directamente (por ejemplo, combustión de madera para la calefacción y cocinar) o indirectamente convirtiéndola en un combustible líquido o gaseoso (por ejemplo, etanol a partir de cosechas del azúcar o biogás de la basura animal). Durante la combustión, la biomasa o los combustibles obtenidos a partir de ella liberan su energía, a menudo en la forma de calor, y el carbón se oxida nuevamente a dióxido de carbono para restituir el que fue absorbido durante el crecimiento de la planta. Este ciclo se puede ver de manera general en la figura 4.

La energía neta disponible en este proceso de combustión es de alrededor de 8MJ/kg para la madera verde, 20MJ/kg para la materia vegetal seca en horno y 55MJ/kg para el metano. Como comparación podemos comentar que el carbón tiene entre 23MJ/kg y 30MJ/kg. Además, 1 kilogramo de biomasa proporciona 3.500 kilocalorías, mientras que 1 litro de gasolina proporciona 10.000 kilocalorías. Esto significa que se necesitan 3 kg de biomasa para obtener la misma cantidad de energía que nos proporciona un litro de gasolina, o lo que es lo mismo, cuando desperdiciamos 3 kg de biomasa estamos desaprovechando el equivalente a un litro de gasolina. Es necesaria una mayor cantidad de biocombustible que de combustible fósil para conseguir la misma cantidad de energía, lo que hace necesario mayor espacio para su almacenamiento. Además, los rendimientos de las calderas de biomasa son algo inferiores a los rendimientos de las calderas que utilizan combustibles fósiles y sus sistemas de alimentación y eliminación de cenizas son más complejos.

➤ Ventajas en el uso la biomasa:

- La biomasa es una fuente renovable de energía
- Su uso no contribuye al calentamiento global y actúa de sumidero natural de dióxido de carbono.
- La conversión de residuos agrícolas, de la silvicultura, y la basura sólida municipal para la producción energética es un uso eficaz de los residuos que a su vez reduce significativamente el problema de la disposición de basura, particularmente grave en zonas urbanas densamente pobladas
- Disminución de la dependencia energética del exterior
- Empleo en zonas rurales y países menos desarrollados

➤ Restricciones al uso de la biomasa:

- Densidad energética baja lo que aumenta costes de transporte y almacenamiento
- La combustión incompleta genera monóxido de carbono y otros gases inorgánicos. A altas temperaturas de combustión, óxidos de nitrógeno.
- Tala de árboles para la conversión en zonas agrícolas o de explotación.
- Conflicto por la distribución del agua
- Eficiencia

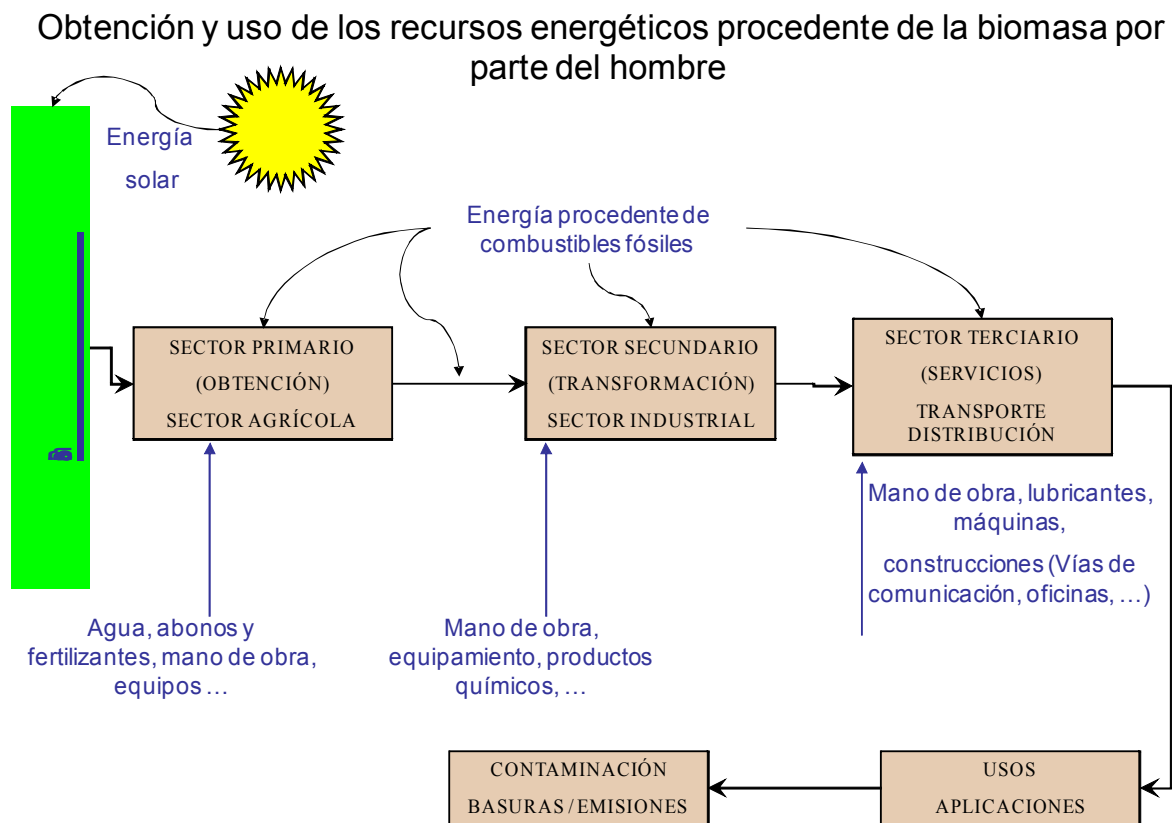


Figura 4: Ciclo de la biomasa en su explotación por parte del hombre

## 5.2 Tipos de biomasa

- **Biomasa natural.** Se produce de forma espontánea en la naturaleza, sin intervención humana. Por ejemplo, las podas naturales de los bosques.
- **Biomasa (residual) seca.** Procede de recursos generados en las actividades agrícolas, forestales. También se produce este tipo de biomasa en procesos de la industria agroalimentaria y de la industria de transformación de la madera. Dentro de este tipo de biomasa, se puede diferenciar la de origen forestal y la de origen agrícola.
- **Biomasa (residual) húmeda.** Procede de vertidos biodegradables formados por aguas residuales urbanas e industriales y también de los residuos ganaderos.
- **Cultivos energéticos tanto forestales como agrícolas.** Son aquellos cultivos realizados tanto en terrenos agrícolas como forestales y que están dedicados a la producción de biomasa con fines no alimentarios. Dentro de éstos nos encontramos a los biocombustibles.

La figura 5, de realización propia, se basa en las observaciones de McKendry [24] sobre procesos de conversión de la biomasa. Por un lado la biomasa sólida (engloba la natural y la seca) es la más polivalente siendo sus usos primordiales la generación de calor y electricidad. De la biomasa húmeda, mediante digestión anaeróbica, se obtiene biogás, y de los cultivos energéticos, transesterificando las oleaginosas o destilando las azucareras, biocombustibles líquidos.

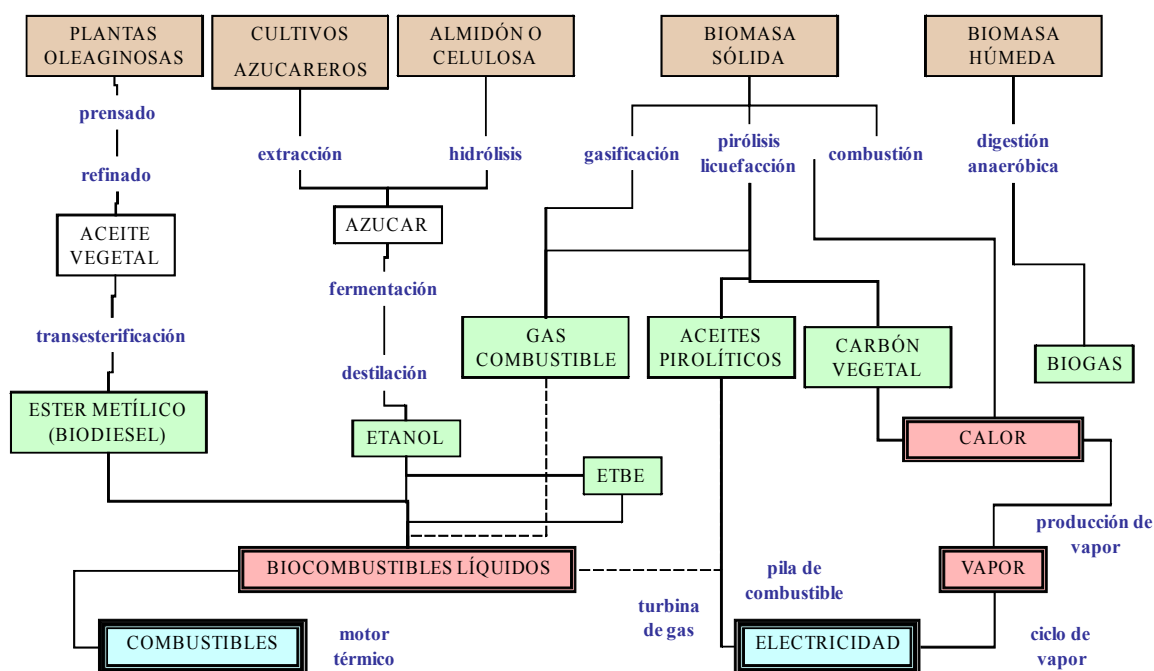


Figura 5: Tipos de biomasa y procesos hasta su conversión en diferentes tipos de energía útil por parte del hombre. Realización propia

### 5.3 Directrices de la Unión Europea para la biomasa

Las principales decisiones tomadas por la Unión Europea en torno al desarrollo energético de la biomasa se hallan en el «Plan de acción sobre la biomasa», creado por la Comisión el 7 de Diciembre de 2005 y cuya última modificación data del 10 de Mayo de 2007. Se constituye como una ramificación de la política energética europea sobre energías renovables que ya hemos descrito y sus principales puntos son:

➤ **Objetivos generales:**

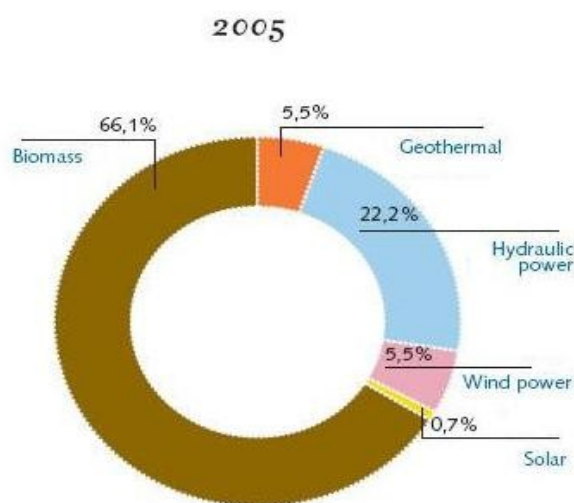
- Uso de la biomasa como agente capaz de frenar la creciente dependencia energética de Europa con respecto a los combustibles fósiles
- Garantizar la seguridad de abastecimiento
- Sostenibilidad

➤ **Objetivos específicos: 149 Mtoe de energía procedente de la biomasa para 2010 para los sectores prioritarios**

- 55 Mtoe en la producción eléctrica
- 75 Mtoe en la producción de calor (calefacción)
- 19 Mtoe en el transporte (biocarburantes)

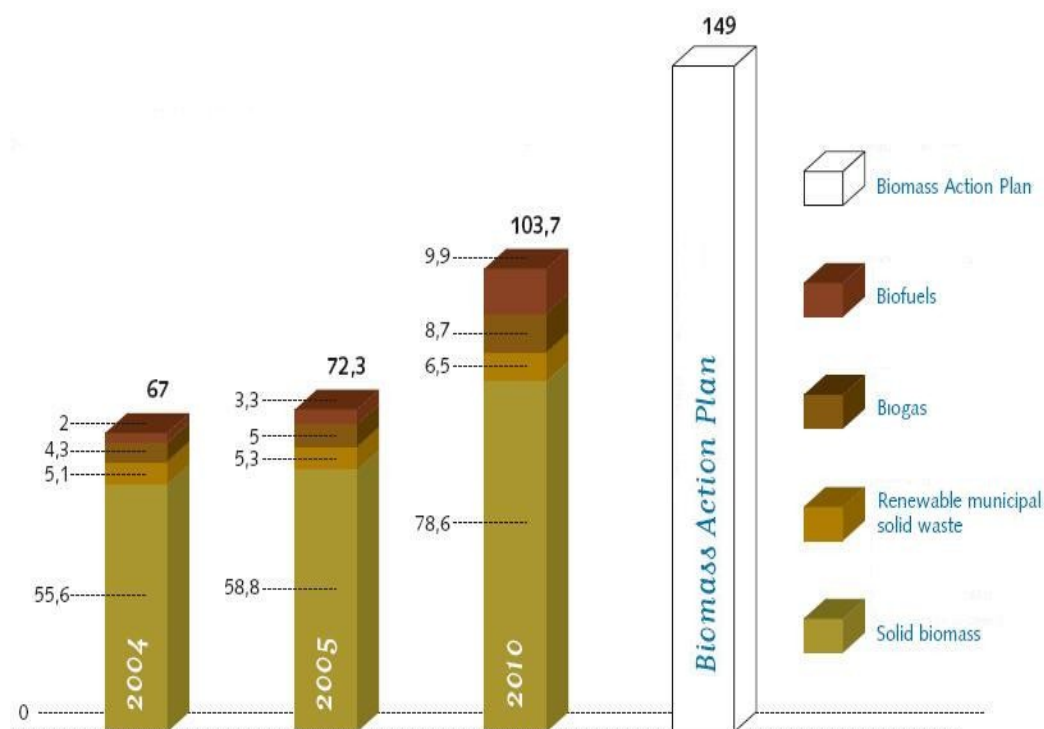
➤ **Estado energético de la UE respecto a la biomasa (EurObserv'ER 2006)**

Entre 2004 y 2005, la producción de biomasa sólida en Europa aumentó en un 5,7%, y continúa siendo la principal fuente de energía renovable como se observa en la figura 7, con datos, como anteriormente, obtenidos del EUROSTAT.



*Figura 7: Fuentes de energía renovable sobre total de energía renovable de la UE*

Aún así, todavía la energía procedente de la biomasa se sitúa sobre los 70 millones de toneladas de equivalente petróleo, lo que constituye menos del 5% del consumo energético total de la Unión Europea (UE-15), pero en algunos de los nuevos Estados miembros -Austria, Finlandia y Suecia- esta fuente renovable de energía ya representa el 12%, el 23% y el 18% respectivamente del suministro principal de energía. Las previsiones efectuadas confirman un fuerte incremento de la producción de biomasa, sobre todo en cuanto a biocombustibles, pero insuficiente para lograr los objetivos marcados para 2010 como se detalla en la figura 8.



*Figura 8: Producción de los diferentes tipos de biomasa en la UE y comparación con los objetivos del «Plan de acción sobre la biomasa» (en Mtoe). EUROSTAT*

➤ Medidas:

- Aumentar la demanda de biomasa
- Desarrollar la investigación
- Eliminar obstáculos técnicos

➤ Planes de acción a nivel regional y nacional:

- Política agraria común (PAC) incentiva cultivos energéticos
- 35% de crecimiento anual de los bosques que la UE mantiene sin explotar
- Explotación de los residuos y subproductos animales
- Financiación de la biomasa (Fondos estructurales y de cohesión)
- Ayudas estatales
- Biomasa e Investigación

## 5.4 Biodiésel y Bioetanol

El biodiésel o biogasóleo, se obtiene a partir del procesamiento de aceites animales y vegetales tanto usados y reciclados como aceites obtenidos de semillas oleaginosas de cultivos energéticos como girasol, colza, soja... El proceso químico de obtención consiste en sustituir la glicerina de las grasas por metanol, en presencia de un catalizador alcalino para lograr, por separado, dicha glicerina (se recicla para alimentación, cosmética, química) y ésteres metílicos. El Biodiesel mezclado con Diésel normal genera unas mezclas que se pueden utilizar en todos los motores diésel sin ninguna modificación de los motores, obteniendo rendimientos muy similares con una menor contaminación. Éstas mezclas son principalmente el B20 (20% de Biodiesel y el 80% de diésel normal, más utilizado en EEUU) y B100 (biodiésel al 100% sin mezcla alguna con diésel normal. Es un producto 100% ecológico con altas reducciones de emisiones nocivas a la atmósfera. Sólo para vehículos a partir de 1994 pues el biodiésel ataca a la goma del circuito de combustible). Una reciente clasificación del biodiésel puro distingue el biodiésel obtenido de aceites vegetales nuevos (BD100A1) y de aceites vegetales usado (BD100A2).

El bioetanol es un alcohol producido a partir de la fermentación de los azúcares presentes en vegetales que contienen sacarosa (remolacha, caña de azúcar, ...) o almidón (trigo, maíz, ...). Mezclado con la gasolina produce un biocombustible de alto poder energético con características muy similares a ésta última pero con una importante reducción de las emisiones contaminantes en los motores tradicionales de combustión. Las principales clases de bioetanol que encontramos son E5 (5% de Bioetanol y el 95% de Gasolina normal), E10 (10% de Bioetanol y el 90% de Gasolina normal; Esta mezcla es la más utilizada en EEUU y Europa va a modificar su legislación para pasar de E5 a E10, ya que que los vehículos actuales toleran sin necesidad de modificación mezclas hasta el 10% de Bioetanol obteniendo una notable reducción en la emisión de gases contaminantes), E85 (Mezcla de 85% de Bioetanol y 15 % de gasolina; Utilizada en vehículos con motores Flexifuel, muy comunes en Brasil), E95 y E100 (Mezclas hasta el 95% y 100% de Bioetanol).

Otros biocarburantes, aunque de menor relevancia, también son el ETBE (bioetanol esterificado), el biogás (combustible gaseoso producido mediante fermentación anaerobia por bacterias de materias orgánicas), el biometanol (metanol producido a partir de la biomasa) y el bioaceite (aceite combustible producido por pirólisis (descomposición molecular anaerobia de la biomasa por aplicación de calor).

## 5.5 Directrices de la Unión Europea para los biocarburantes

Mientras que las emisiones procedentes de la mayoría de los otros sectores (suministro energético, industria, agricultura, ...) se redujeron entre 1990 y 2004, las emisiones procedentes del transporte aumentaron de manera significativa debido al citado crecimiento de la demanda (aproximadamente un 2% anual) según confirma el informe de la AEMA (Agencia Europea del Medio Ambiente) «*Transport and Environmet: on the way to a new common transport policy*». El transporte, sobre todo por carretera, ya es sector que más gases de efecto invernadero emite y para contrarrestar este avance el sector del transporte está cubierto por una normativa comunitaria. Se trata de la «Estrategia de la UE para los biocarburantes » del 8 de febrero de 2006 que fija los ejes estratégicos para el desarrollo de la producción y uso de los biocarburantes por los Estados miembros.

### ➤ Objetivos:

- Promover una mayor utilización de los biocarburantes en la UE (5,75% de cara al 2010, aunque se plantea aumentar esta cifra al 10%)
- Preparar la utilización a gran escala de biocarburantes (20% para 2020)
- Desarrollar la cooperación con los países en desarrollo para la producción sostenible de biocarburantes.

### ➤ Medidas:

- Promoción de vehículos limpios para el transporte por carretera
- Directiva sobre biocarburantes

La Directiva establece un porcentaje mínimo de biocarburantes que deberán sustituir al gasóleo o a la gasolina a efectos de transporte en cada Estado miembro, que por su parte deben informar a la Comisión mediante informes regulados. En 2005 se produjeron 3.9 millones de toneladas de biocombustible en la UE, lo que constituye un 65,7% de incremento con respecto al año anterior. El biodiésel representa el 81,5% de ésta producción, pero sin embargo sólo alcanza a ser un 1,6% del mercado del gasóleo y con una distribución muy desigual de un estado a otro de la UE. En España en concreto, según datos del IDAE, la producción en ese año aumentó más de un 400% con respecto al curso anterior. De todas maneras la apuesta de la Unión Europea es clara respecto a los biocombustibles y el esfuerzo que hay que realizar acaba de empezar para poder acercarnos a los objetivos fijados.



## **6. BIOMASA PARA BIODIESEL**

### **6.1 Tipos de biomasa para biodiésel**

Las materias primas que podemos utilizar para la obtención de biodiésel son muy variadas, por lo que su producción se adapta fácilmente a diferentes tipos de cultivos y ámbitos geográficos. A continuación se exponen algunos de las materias primas más utilizadas para la producción de biodiésel.

#### ➤ Aceites vegetales comestibles nuevos

- Aceite de girasol
- Aceite de palma
- Aceite de jatropha
- Aceite de cacahuete
- Aceite de algodón
- Aceite de canola
- Aceite de copra
- Aceite de soja
- Aceite de colza
- Otros aceites de similares características

#### ➤ Aceites vegetales comestibles usados

- Aceites usados procedentes de freiduría

#### ➤ Aceites vegetales no comestibles

- Obtenidos de los tallos, hojas o serrín de los cultivos

#### ➤ Grasas animales

#### ➤ Otros

- Algas
- Alcoholes de cadena corta

## 6.2 Propiedades

Las oleaginosas son semillas que se comen o utilizan para la extracción de aceite, existen más de 2000 tipos en el mundo. Tras su cultivo y recolección una de sus posibles salidas, como hemos comentado, es la producción de aceite. Un ejemplo claro son las olivas, que se utilizan directamente para el consumo o se procesan para obtener el aceite de oliva. Sin embargo las semillas de otros cultivos van directamente para la producción de aceite, y algunos de ellos se están empezando a utilizar para la producción de biodiésel. Aquí nos encontramos tres problemas importantes de cara a la expansión de este tipo de cultivos con carácter bioenergético. El primero es si parte de la producción de semillas para el sector alimentario se deriva hacia la producción de biocombustibles, la segunda es, si éstas semillas no son comestibles, la extensión de terreno que se dedica a cultivos energéticos en vez de a cultivos alimentarios. El tercer problema nos lleva a cuestiones macroeconómicas a nivel del equilibrio entre la oferta y la demanda de aceite y el incremento del precio de éste último.

Dentro ya de un análisis más técnico, hemos de considerar los siguientes aspectos para la valoración de un aceite:

### ➤ Composición y valor nutricional

- Composición y riqueza en ácidos grasos esenciales
- Porcentaje de triglicéridos vs ácidos grasos libres
- Contenido en energía bruta

### ➤ Calidad química intrínseca

- Grado de humedad
- Impurezas
- Insaponificables
- Peróxidos

En el Anexo I se pueden encontrar algunas de éstas características de los aceites de algodón, soja, girasol, colza, maíz y oliva. En amarillo están marcadas la soja y el girasol que son dos de los cultivos más importantes para la producción de biodiésel y en verde la colza, que será el cultivo referencia de nuestro estudio de ahora en adelante. Como se observará la soja y el girasol tienen una composición y propiedades muy similares, sin embargo la colza se distingue por tener un mayor contenido en grasas tipo oleico, además de menor Índice de Yodo, de saponificación y coeficiente entre saturados e insaturados, lo cual es bueno para la producción de biodiésel ya que el yodo está limitado por las normativas y la saponificación, o formación de jabones interrumpe los procesos de conversión.

## ➤ Aspectos económicos

- Clima necesario
- Extensión de cultivo
- Precio
- Productividad
- Balance energético

En el Anexo II se pueden observar características de los aceites con respecto a la producción de biodiésel, se dan, por ejemplo, los kilogramos de aceite por hectárea de cultivo, la densidad, la viscosidad a diferentes temperaturas, el número de cetano o el poder calorífico. Se vuelven a comparar la soja y el girasol con la colza, y observamos que tres características muy importantes en el aceite de colza, la menor temperatura de fusión, el alto número de cetano y los mínimos residuos.

En el Anexo III se estudia el balance energético para distintos tipos de aceites para la producción de biodiésel. El balance energético global se estudiará en el apartado de Impacto Ambiental ubicado en la tercera parte del proyecto.

Por tanto el aceite de colza será nuestro objeto de estudio a partir de ahora, por lo pronto, definamos el cultivo y recopilemos sus características de forma ordenada para poder hacer uso de ellas de cara a la segunda fase del proyecto.

### 6.3 El aceite de colza.




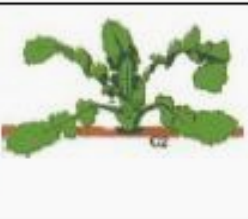


El aceite de colza o de canola es un aceite obtenido de alguna de variedades oleíferas de “*Brassica campestris L.* y *B. napus L.*”. Es una crucífera de raíz pivotante y profundizante. El tallo tiene un tamaño de 1,5 m. Las hojas inferiores son pecioladas pero las superiores lanceoladas y las flores son pequeñas, de un amarillo característico y agrupadas en racimos. Las semillas, por su parte, son esféricas de entre 2 y 2,5 mm, que al madurar adquieren un color castaño rojizo o negro como se observa en la figura 9.







*Figura 9: Planta y semillas de la colza*

Un resumen de las características fisicoquímicas del aceite refinado de colza las podemos encontrar en el Anexo IV.

Tomando como referencia el estudio sobre el cultivo de la colza del Instituto Técnico y de Gestión Agrícola de Navarra [15], antes de continuar con las cuestiones relativas al cuidado y tratamientos que necesita la colza, procedemos a presentar el ciclo de la vida de la planta por medio de sus estados fenológicos (estados periódicos como la floración o la germinación) en la figura 10.

					
<b>COTILEDONES</b>	<b>FORMACIÓN DE LA ROSETA</b>		<b>ENCAÑADO</b>	<b>BOTÓN CERRADO</b>	
	B1: 1 hoja desplegada	B4: 4 hojas desplegadas	<b>C</b>	D1: Botón cerrado cubierto por las hojas terminales	D2: inflorescencia terminal libre, inflorescencias secundarias visibles

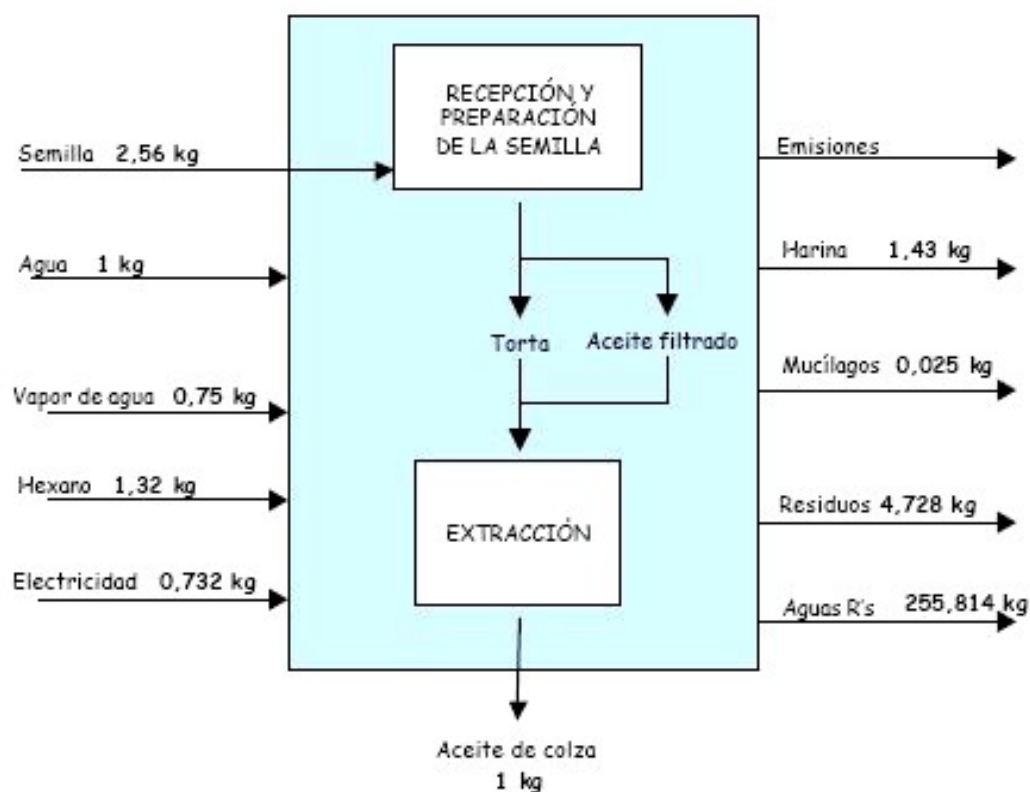
  

			
<b>BOTÓN SEPARADO</b>	<b>FLORACIÓN</b>	<b>FORMACIÓN DE LAS SILIQUAS</b>	
Se alargan los pedúnculos florales <b>E</b>	<b>F</b>	G1: Caída de los primeros pétalos, las 10 primeras siliquas tienen una longitud inferior a 2 cm	G4: Las 10 primeras siliquas están abultadas

*Figura 10: Estados fenológicos de la planta de la colza. [15]*

En cuanto a su siembra y recolección podemos comentar que el cultivo no soporta temperaturas inferiores a los 2 ó 3°C bajo cero desde la germinación hasta el estado de roseta; en este estado puede aguantar hasta los 15 °C bajo cero (incluso el frío le favorece pues desarrolla más la raíz). Las precipitaciones necesarias son de 400 mm/año bien distribuidas y aunque resiste la sequía invernal, sufre con los estancamientos de agua. Las temperaturas muy altas tampoco convienen en el estado de floración y por último, el pH deseable está en el intervalo 5,5-7, aunque puede cultivarse en cualquier tipo de suelo, soportando incluso cierta acidez.

En cuanto a la explotación, la figura 11 fue tomada del estudio del CIEMAT [7], y aclara mediante un diagrama los procesos de extracción y de conversión de la semilla de la colza en aceite de colza.



*Figura 11: Balance de masa del proceso de extracción del aceite de colza*

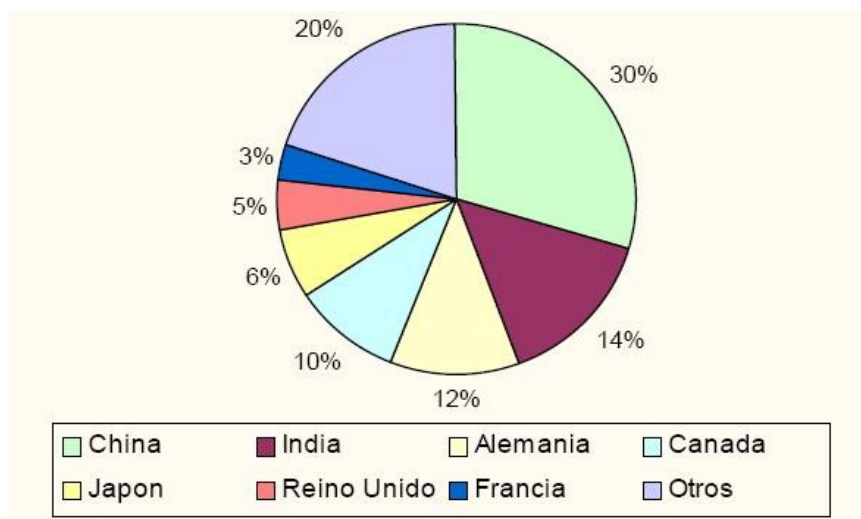
Por último nos centramos en un estudio más económico para conocer el coste real del litro de colza y nos basamos en los datos ofrecidos por el estudio de Campo Heredero, del ICAI [10].

Costos de producción para una hectárea	Colza
Superficie necesaria ha/tn para España	0.66
Coste materia prima (Gastos de siembre, cosecha, laboreo y extracción) €/ha	542,96
Coste total (Fertilizantes, herbicidas,...) €	558,37
Coste total litro colza €/l	0,413
Coste transporte €	11,47
Coste producción biodiésel €/l	0,14 x 1000
Costo del biodiésel €/l	0,564
Subvención UE €/ha	- 45
Coste total biodiésel €/l	0,52



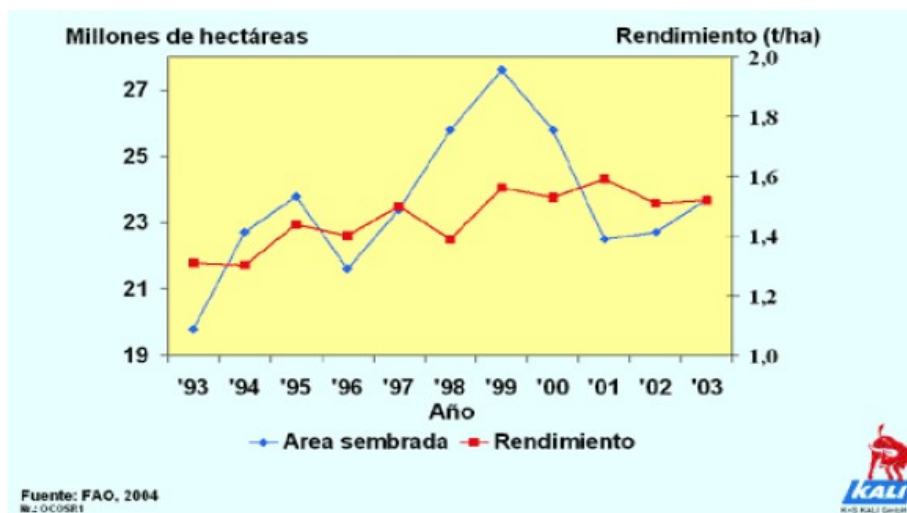
Podemos concluir que el precio del biodiésel depende en gran medida de la productividad anual, ratio que se incrementa gradualmente, pasando de 655kg/ha en 1996 hasta 1500kg/ha en 2004 para España, alcanzando la media europea el valor de 2670 kg/ha. Además, las ayudas de la UE a la producción y la exención de algunas tasas e impuestos sobre carburantes también se han de tener en cuenta al ser un notable incentivo para el desarrollo de este sector. En 2005 España ya contaba con ocho plantas para el procesamiento de la colza para biodiésel.

Para terminar el análisis económico, y ampliando nuestras miras al mercado mundial, el cultivo de la colza supone entre el 10 y el 15% de cultivos oleaginosos en el mundo según las estimaciones de AgroRADAR [23] y su producción se reparte entre países europeos y asiáticos como mostramos en el gráfico de la figura 12.



*Fig 12: Distribución por países de la producción mundial de colza*

Además área sembrada y el rendimiento de la colza a nivel mundial se reflejan en la figura 13 por medio del siguiente gráfico.



*Fig 13: Área sembrada y rendimiento de la colza para el periodo 1993-2003. FAO*



## 7. BIODIÉSEL

### 7.1 El ciclo del Biodiésel

Para entender mejor el lugar que ocupa la transesterificación explicamos que después del cultivo de la oleaginosas y la extracción del aceite de sus semillas se obtiene un aceite vegetal crudo, que posteriormente se refina antes de sacarlo al mercado. En éste, las empresas que sólo se dediquen a la conversión de los ácidos grasos en biodiésel adquieren el aceite y lo transforman mediante diferentes procesos en ésteres de ácidos grasos.

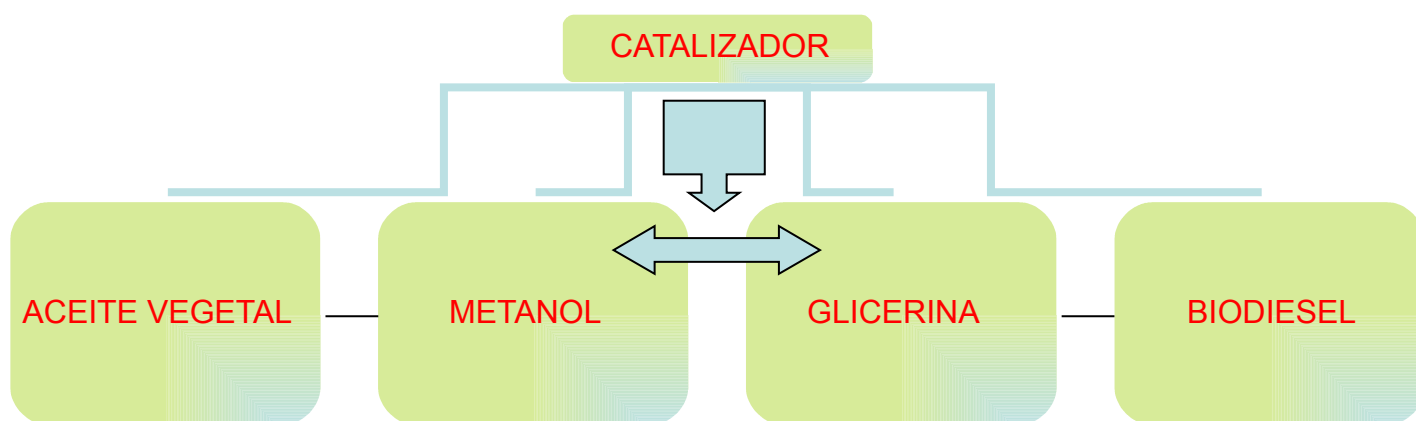


*Figura 14: Ciclo del biodiésel*

Tras la conversión los productos que se obtienen son la glicerina, que se utiliza en las industria alimentaria y cosmética, y el biodiésel, que tras superar unos requerimientos es utilizado por vehículos de combustión interna adaptados. Éstos generan muchas menos emisiones, las cuales son reabsorbidas por el propio ciclo de vida del carbono, que además de la energía solar, fuente de toda la vida del planeta, consume dióxido de carbono para su desarrollo.

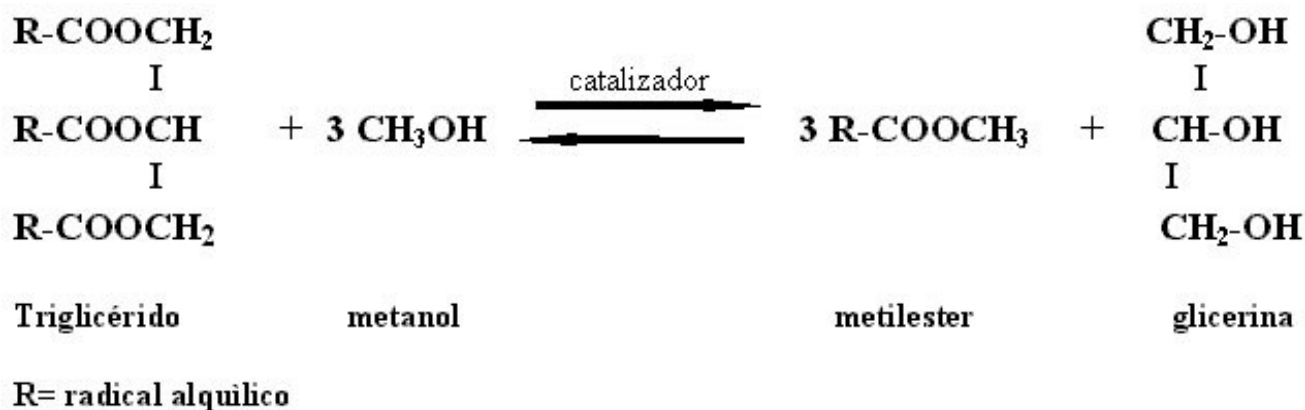
## 7.2 La transesterificación de los ácidos grasos de los aceites vegetales

La transesterificación se define como el proceso químico de intercambio de transformación de un éster a otro por medio del intercambio del grupo alcoxi de un éster por un alcohol. Es el proceso más difundido y utilizado para la producción de biodiésel. En éste, intervienen, además del metanol (alcohol), normalmente un catalizador para convertir los ácidos grasos se convierten en ésteres metílicos.



*Figura 15: Proceso de la transesterificación para el biodiésel. Realización propia*

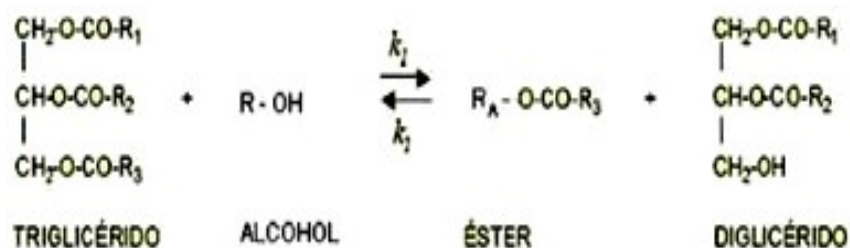
Analicemos mediante la figura 16 la reacción química de transformación de los ácidos grasos en ésteres metílicos.



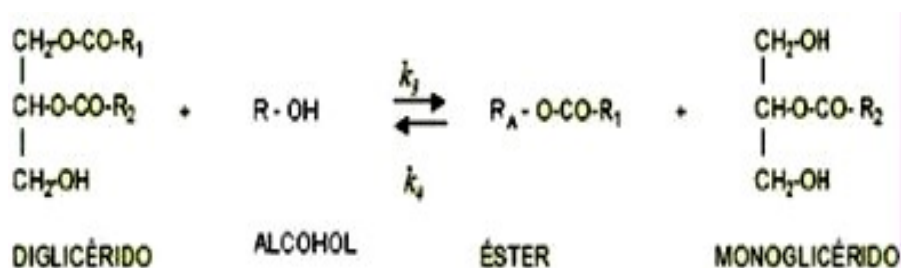
*Figura 16: Reacción química de la transesterificación*

En sí es un proceso similar a la hidrólisis excepto en que es usado un alcohol en vez de agua. En realidad, el mecanismo de la transesterificación, desde el punto de vista de la reacción química, se lleva a cabo en tres pasos:

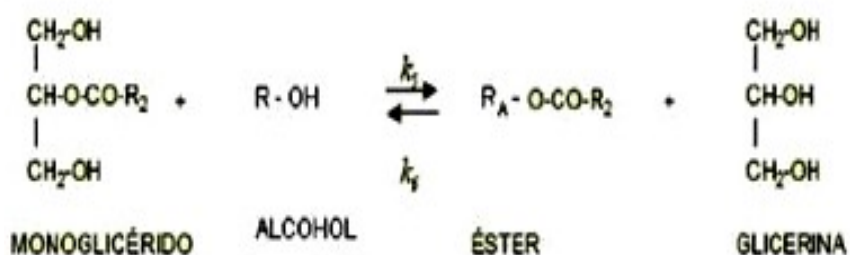
- 1) Ataque a la cadena de carbonos por parte del ión metóxido (OH<sup>-</sup>). Las constantes cinéticas de la reacción reversible son k<sub>1</sub> de los reactivos a los productos y k<sub>2</sub> de los productos a los reactivos.



- 2) El diglicérido (Ión tetraedro intermedio) reacciona con el Metanol en exceso (ratio molar mayor de 3:1), para generar ésteres y monoglicéridos. Las constantes de esta reacción intermedia son k<sub>3</sub> y k<sub>4</sub>.



- 3) El reagrupamiento del Monoglicérido da lugar a la formación de una cadena de ácidos grasos (Biodiésel) y un diglicérido (Glicerol). Las últimas constantes cinéticas son k<sub>5</sub>, para formar ésteres y glicerina, y k<sub>6</sub> para formar monoglicéridos y alcohol.



A partir de ahora, para homogeneizar nuestro estudio, se tendrá en cuenta la siguiente notación:

TG	Triglicéridos
DG	Diglicéridos
MG	Monoglicéridos
GL	Glicerina
BD	Biodiesel/Ésteres metílicos

MT	Metanol
Cat	Catalizador

Por tanto, las reacciones intermedias anteriormente citadas quedarían, para nuestra nueva notación, de la siguiente manera:

TG	+	MT	↔	BD	+	DG	Constantes cinéticas	k1 y k2
DG	+	MT	↔	BD	+	MG	“ ”	k3 y k4
MG	+	MT	↔	BD	+	GL	“ ”	k5 y k6

Para entrar más en detalle sobre la química de la reacción nos basamos en el estudio de Leevijit [8], que es un estudio pormenorizado de la misma. En él la dinámica de la reacción del aceite de palma. El estudio al que hacemos referencia supone una cinética de segundo orden, puesto que en cada paso nos encontramos dos reactivos. El libro de Levenspiel [4] se adentra completamente en el estudio de la cinética de las reacciones químicas, por otro lado, las constantes de reacción se obtienen de la aplicación de la ecuación de Arrhenius, que conecta la Energía de Activación (Ea) y Temperatura de proceso (Tp).

Explicamos a continuación el desarrollo de las ecuaciones intermedias.

$$v_1 = \frac{d[TG]}{dt} = -k_1 \cdot [TG] \cdot [MT] + k_2 \cdot [DG] \cdot [BD]$$

La primera velocidad responde a la primera ecuación, la velocidad de reacción depende de la concentración de Triglicéridos y Metanol, como se observa en la primera de las ecuaciones intermedias.

$$v_2 = \frac{d[DG]}{dt} = k_1 \cdot [TG] \cdot [MT] - k_2 \cdot [DG] \cdot [BD] - k_3 \cdot [DG] \cdot [MT] + k_4 \cdot [MG] \cdot [BD]$$

La segunda velocidad comprende la conversión de diglicéridos de la primera reacción intermedia y el paso de los Diglicéridos a Monoglicéridos por medio del Metanol en el segundo paso intermedio.

$$v_3 = \frac{d[MG]}{dt} = k_3 \cdot [DG] \cdot [MT] - k_4 \cdot [MG] \cdot [BD] - k_5 \cdot [MG] \cdot [MT] + k_6 \cdot [GL] \cdot [BD]$$

La tercera velocidad relaciona la formación de Monoglicéridos por el segundo paso intermedio (k3 y k4) con la generación de la Glicerina en el último paso al reaccionar los Monoglicéridos con el Metanol.

$$v_4 = \frac{d[GL]}{dt} = k_5 \cdot [MG] \cdot [MT] - k_6 \cdot [GL] \cdot [BD]$$

La cuarta velocidad define la rapidez con la que se forma la Glicerina en función de la concentración de Monoglicéridos y Metanol ( $k_5$ ) contra la reconversión de glicerina, en presencia de ésteres ( $k_6$ ). Las dos últimas velocidades relacionan la formación de Biodiesel y de Metanol, presentes en todos los pasos intermedios.

$$v_5 = \frac{d[BD]}{dt} = k_1 \cdot [TG] \cdot [MT] - k_2 \cdot [DG] \cdot [BD] + k_3 \cdot [DG] \cdot [MT] - k_4 \cdot [MG] \cdot [BD] + k_5 \cdot [MG] \cdot [MT] - k_6 \cdot [GL] \cdot [BD]$$

$$v_6 = \frac{d[MT]}{dt} = - \frac{d[BD]}{dt}$$

La cantidad de metanol en el proceso debe ser mayor para derivar la reacción a la derecha, así el exceso de glicerina no intercede de forma crítica en la misma. Otra posibilidad es ir eliminando la glicerina conforme se va liberando de los radicales alquílicos y se encuentra mezclada con el resto de reactivos, de éste modo no ha lugar a la regeneración de ácidos grasos. Así, siempre aseguramos que toda la grasa se ha esterificado y no tendremos el riesgo de que ésteres metílicos que se hayan formado vuelvan otra vez a su estado inicial de radical alquílico.

El desarrollo de la cinética por medio de métodos numéricos (diferencias finitas) nos dará la concentración de cada compuesto durante el tiempo de reacción y, por tanto, como resultado el tiempo de conversión como se detallará más adelante en el programa informático.

Por último, para tener una idea aproximada de las proporciones necesarias en el proceso de transesterificación, las cantidades estimadas, por tonelada de aceite vegetal, son las siguientes:

ACEITE VEGETAL	+	METANOL		CATALIZADOR		ESTERES (BIODIESEL)	+	GLICERINA
1 TON	+	0.15 TON		0.01 TON		1.05 TON	+	0.1 TON

Se ha de tener en cuenta que en las grandes plantas de producción otras muchas sustancias como ácido sulfúrico, antioxidantes, ... son utilizadas así como vapor de agua, electricidad, agua de enfriamiento, ... En cuanto a los equipos se requiere un complejo sistema eléctrico y electrónico que incluye bombas, medidores electrónicos de flujo y temperatura, y tanques de almacenamiento que cumplan la normativa, reactores intermedios, equipos de destilación, ...



*Figura 17: Ejemplo de un equipo electrónico Siemens para un reactor de transesterificación*

### 7.3 Procesos existentes de transesterificación

Como hemos comentado existen una enorme variedad de procesos de transesterificación y de maneras de llevarlos a cabo. Una síntesis de las características principales de los mismos y su agrupación por categorías se presenta a continuación:

Por tamaño o volumen de producción:

➤ Discontinuo o Batch

- Producción en laboratorio para investigación
- Producción a escala piloto o “Bench Scale”
- Producciones pequeñas para zonas rurales haciendo uso de materiales disponibles: Self-made, madera, barro, cerámica, bombas manuales, estructuras de metal reciclado [12]

➤ Semicontinuo

- Ingeniería media (electricidad y electrónica)
- Normalmente compañías regionales
- Sólo transformación
- Alta inversión y Coste elevado del producto

➤ Continuo o Gran escala

- CSTR (Continuous Stirred Tank Reactor)
- Grandes empresas del sector energético para producción Tipo Commodities
- Tecnología avanzada, alta inversión en tecnología, informática e I+D+i
- Producción anual de millones de litros
- Engloban toda la línea de producción: Extracción, transporte y transformación
- Bajos costes de producción
- Involucración de las políticas nacionales

Por el tipo de catalización química:

- Catálisis Homogénea o Heterogénea
- Catálisis enzimática
- Catálisis en medio básico o en medio ácido:
  - En medio básico el O-H ataca al carbono del ácido, formando una especie intermedia muy inestable. El grupo O-R se separa, y se forma un ácido carboxílico que es rápidamente atacado por el grupo Éster-O<sup>-</sup> formando el nuevo éster.
  - En medio ácido el grupo R-O<sup>-</sup> del alcohol actúa como nucleófilo y ataca al carbono del éster, desprendiéndose el grupo O-R, formando un nuevo éster y un nuevo alcohol.

Por la procedencia del aceite:

- Aceites vegetales pretratados
- Aceites vegetales o animales sin pretratar
- Aceites vegetales o animales con elevada acidez
- Aceites usados procedentes de freidurías

Por las condiciones de proceso:

- Normales
- Supercríticas (Alta fracción Metanol/Aceite, Alta temperatura y/o Alta presión)



# CAPÍTULO II: MODELIZACIÓN DE UN REACTOR DE TRANSESTERIFICACIÓN

---

## 8. PROCESO

### 8.1 Proceso discontinuo para producción por lotes “Bench Scale”

Nuestro proceso es un proceso discontinuo tipo Batch, o de baño por lotes, basado en la transesterificación de los ácidos grasos de los aceites vegetales en medio básico para producir ésteres metílicos de ácidos grasos o biodiésel. Se ha elegido este tipo de proceso por varias razones concretas que definimos a continuación:

- Volumen de producción reducido
- Condiciones moderadas de Presión y Temperatura
- Alto Rendimiento (Hasta 98%)
- Tiempo de residencia bajo
- Conversión directa en una sola etapa
- Materiales convencionales (Acero inoxidable y Acero al Carbono)
- Un régimen discontinuo permite tener controlado el proceso en caso de fallo

#### ¿En qué consiste el proceso Batch?

Se trata de un proceso discontinuo por lotes controlados. Por un lado tenemos el aceite que se precalienta hasta la temperatura de proceso y por otro el metóxido, obtenido tras disolver el catalizador en el alcohol, en nuestro caso Metanol. Una vez que están en el reactor se mantiene la temperatura además de una agitación constante para favorecer la mezcla y la reacción. Hay que tener en cuenta que la temperatura de reacción no debe superar los 65°C, pues a partir de ésta temperatura se destila el metanol, lo que conlleva que haya menos reactivo y se frene la conversión. Al terminar el proceso de transesterificación se separan glicerina y metilésteres por diferencia de densidades mediante decantación o centrifugación. Se destila el metanol de ambos compuestos, y se procede a post-tratamientos que lleven a la pureza a la glicerina y al biodiésel, como la neutralización o el lavado con agua tibia. Entre las principales características de éste tipo de proceso encontramos:

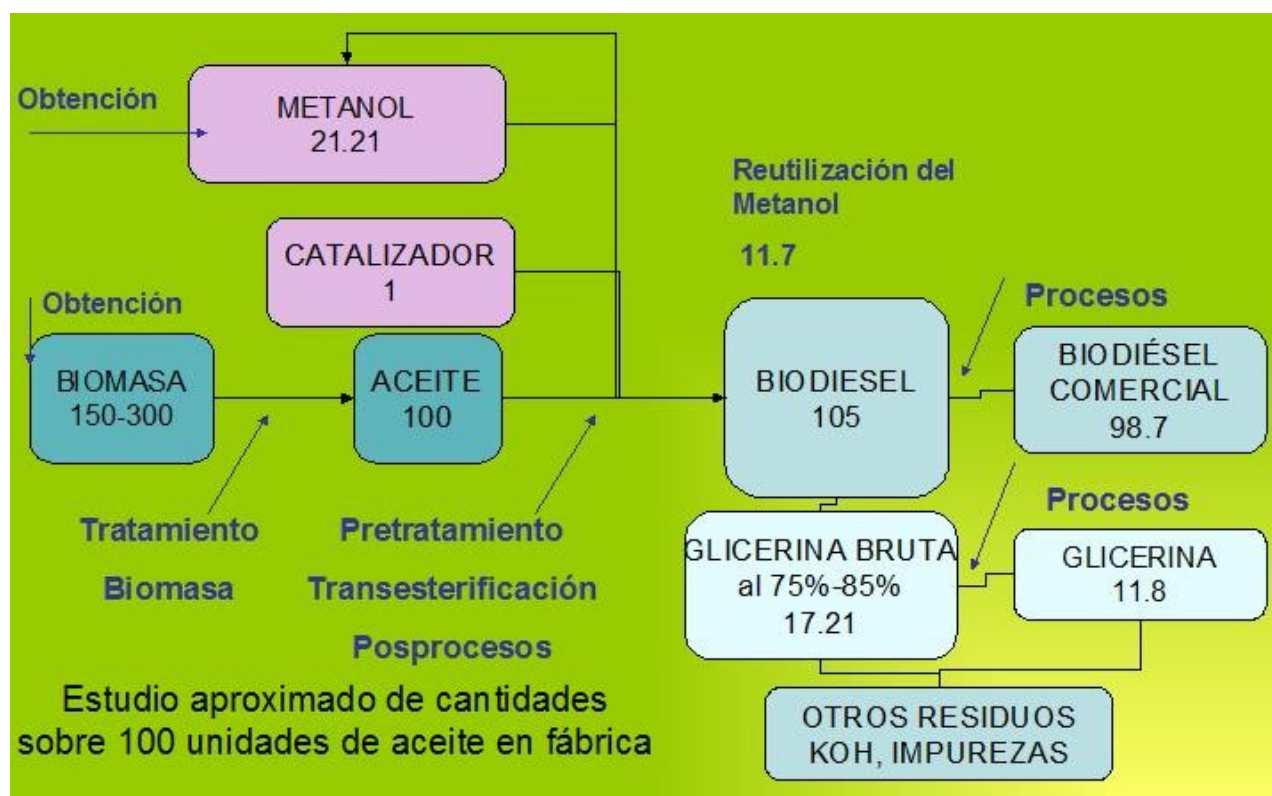
Temperatura de reacción	60-70°C
Presencia de ác.grasos libres	Formación de jabón
Presencia de agua	Interferencias en la reacción
Conversión a metil-ésteres	Normal

Recuperación del glicerol  
Purificación de metil-ésteres  
Coste del catalizador

Difícil  
Mediante lavados sucesivos  
Bajo

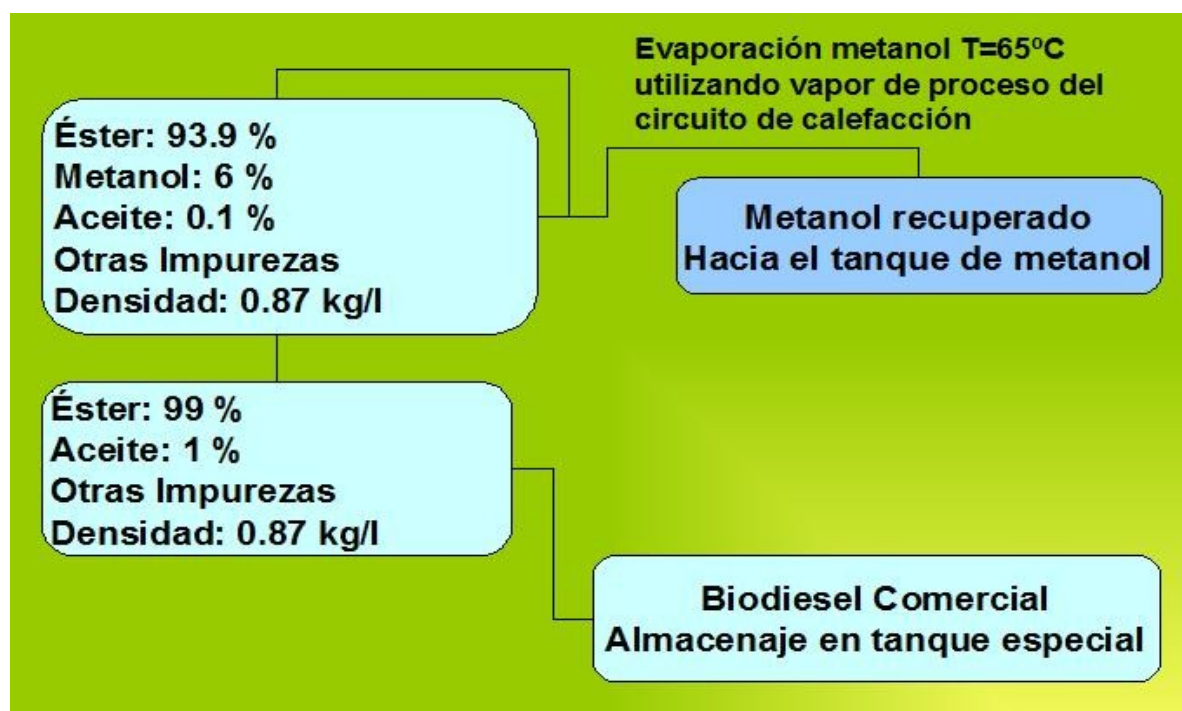
### Balance de masa

Para concretar más la información de nuestro proceso, estudiamos el balance de masa durante la transesterificación. Como se comentó en el apartado 7.2 se requieren 3 moles de alcohol por mol de aceite. Siendo el peso molecular del aceite de colza 878 moles/kg y el peso molecular del metanol 32 mol/kg. Para nuestro caso, y para acelerar el proceso, utilizamos un ratio 6 moles de metanol por 1 mol de aceite, lo que finalmente nos da una relación de pesos de 4,71 kgaceite/kgmetanol. Esto deriva en un balance de masa como el especificado en la figura 18. Las cantidades de biodiésel, glicerina y metanol recuperado se han conseguido de aplicar los porcentajes sacados del estudio de Camps [5] para una planta de metilésteres a las figuras 19 y 20 de cara a un estudio completo.



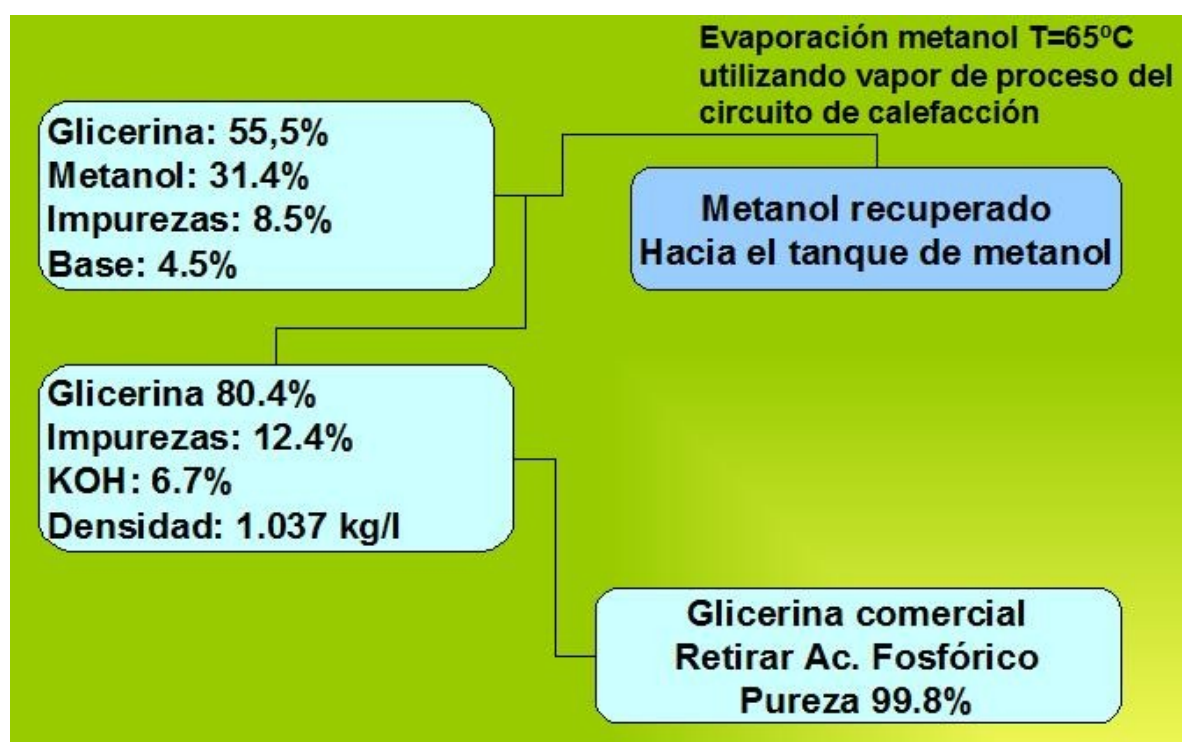
*Figura 18: Balance de masa para la producción de biodiésel*

Tras la transesterificación, la proporción de metanol en el biodiésel es de un 6%, y tras la destilación de éste último, como se puede comprobar en la figura 17, el biodiésel queda con una pureza del 99%.



*Figura 19: Proporciones de compuestos en la línea de ésteres metílicos*

El otro producto será glicerina bruta, con hasta un 31,5% de metanol, que se destila y vuelve a quedar glicerina con impurezas. El metanol se recupera para ciclos sucesivos como vemos en la figura 18. Para poder sacarla directamente al mercado se ha de tener en cuenta que debe tener una pureza del 99,8%.



*Figura 20: Proporciones de compuestos en la línea glicérica*

## 8.2 Características de Reactivos y Productos

Ya hemos comentado las características del aceite de colza, por lo que en este apartado nos centraremos en las demás sustancias que intervienen en el proceso de transesterificación que ya tenemos definido. Éstas sustancias son por el lado de los reactivos, el metanol y el catalizador, y por el lado de los productos, la glicerina y el metil-éster o biodiésel buscado. Las características de los reactivos son una síntesis de las halladas en medios enciclopédicos junto con las advertidas en los adjuntos comerciales [13].

### El metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ )

El metanol, también llamado alcohol metílico, alcohol de madera, carbinol y alcohol de quemar, es el primero y más sencillo de los alcoholes. En condiciones normales es un líquido incoloro, de olor y sabor frutal penetrante (detectable a partir de los 2 ppm), de escasa viscosidad, volátil, miscible en agua y con la mayoría de los solventes orgánicos, muy tóxico para nuestro organismo e inflamable, ya que es un combustible con un gran poder calorífico, que arde con llama incolora o transparente con un punto de inflamación muy bajo, de  $11^\circ\text{C}$ . Es considerado como un producto petroquímico básico que se utiliza como anticongelante, disolvente, carburante y desnaturalizante del alcohol etílico.

Un aspecto importante a considerar es que es considerado como un producto o material inflamable de primera categoría, por lo que las condiciones de almacenamiento y transporte deberán ser extremas. Está prohibido el transporte de alcohol metílico sin contar con los recipientes especialmente diseñados para ello. La cantidad máxima de almacenamiento de metanol en el lugar de trabajo es de 200 litros. Las áreas donde se produce manipulación y almacenamiento de metanol deberán estar correctamente ventiladas para evitar la acumulación de vapores. Además los pisos serán impermeables, con la pendiente adecuada y con canales de escurrimiento. Si la iluminación es artificial deberá ser antiexplosiva, prefiriéndose la iluminación natural. Así mismo, los materiales que componen las estanterías y artefactos similares deberán ser antichispa. Las distancias entre el almacén y la vía pública será de tres metros para 1000 litros de metanol, aumentando un metro por cada 1000 litros más de metanol. La distancia entre dos almacenes similares deberá ser el doble de la anterior.

Las propiedades físicas más relevantes del metanol se listan en la siguiente tabla:

Peso Molecular	32 g/mol
Densidad	0.791 kg/l
Punto de fusión	$-97^\circ\text{C}$

Punto de destilación	64.5 °C
Poder calorífico	19.7 MJ/kg
Viscosidad (a 25°C)	0,598 mPa.s

➤ El Hidróxido de Potasio (KOH)

El hidróxido de Potasio, también llamado hidróxido potásico y potasa cáustica. En condiciones normales es un sólido blanco. Es un producto muy peligroso ya que su ingesta o inhalación producen daños permanentes en el organismo y su contacto con la piel y ojos produce quemaduras de diverso grado. Respecto a la seguridad, el KOH, requiere condiciones especiales de almacenamiento y utilización. Cuando se haga uso de él, son necesarias medidas de protección que impidan el contacto directo con la sustancia como gafas de protección, batas y guantes especiales.

Las propiedades físicas más relevantes del Hidróxido de Potasio se listan en la siguiente tabla:

Peso Molecular	56,1 g/mol
Densidad	2,3 kg/l
Punto de fusión	318,4 °C
Punto de ebullición	1390 °C
Solubilidad en agua (a 20°C)	120gr/100gr agua

➤ La Glicerina (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub> o 1,2,3-propanotriol)

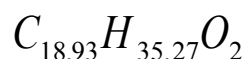
La glicerina, también llamado glicerol, está compuesta por tres carbonos, ocho hidrógenos y tres oxígenos, cuya expresión desarrollada es CH<sub>2</sub>OH-CHOH-CH<sub>2</sub>OH. Su estructura tiene enlaces simples y es tetravalente. En condiciones normales es un líquido espeso, incoloro e inodoro, con un sabor dulce a alcohol, no tóxico e insoluble en éter, benceno y cloroformo pero soluble en agua en cualquier proporción, y se disuelve en alcohol. La glicerina líquida es resistente a la congelación, pero puede cristalizar a baja temperatura. Los usos de la glicerina son muchos y diversos, pero destacan la industria farmacéutica y cosmética.

Las propiedades físicas más relevantes de la glicerina se listan en la siguiente tabla:

Peso Molecular	92,09 g/mol
Densidad	1,26 kg/l
Punto de fusión	18 °C
Punto de ebullición	290 °C
Viscosidad (a 20°C)	1,49 Pa.s

➤ Éster metílico de aceite de colza (RME) o biodiésel

El biodiésel, o metiléster de aceite de colza, es un biocombustible procedente de la transesterificación de los ácidos grasos de diverso origen (vegetales, animales, ...), así, dependiendo de la fuente obtendremos un compuesto químico diferente, pero siempre muy parecido y que debe cumplir las normas vigentes en cuanto a la calidad que debe tener para salir al mercado. En nuestro caso, la fórmula de los metilésteres de aceite de colza (RME) es:



Los siguientes anexos que a continuación se citan reflejan las propiedades del metiléster de aceite de colza.

El Anexo V es una comparativa entre las propiedades del éster metílico de aceite de colza y el diésel común.

El Anexo VI, por su parte, es una combinación de las más importantes normas, como la EN y la ISO, que rigen los límites de calidad del biodiésel. En España el biodiésel aparece regulado en el Real Decreto 61/2006 [38], por el que se determinan las especificaciones y se regula el uso de determinados biocarburantes mediante el seguimiento de las normas UNE, ASTM y EN 14214, donde se definen composición y propiedades, con excepción del índice yodo (Máx permitido es 140).



### 8.3 Variables y Parámetros que intervienen

Para estudiar el efecto de las variables en nuestro proceso se han utilizado los estudios de Rashid [9], Meher [11], que presentan resultados experimentales exhaustivos para diferentes valores de las variables. Aquí se resumen cuáles son las principales variables y su influencia en el proceso de transesterificación:

#### ➤ Efecto de los ácidos libres grasos presentes en el aceite

Los Ácidos grasos libres o FFA (*“Free fatty acids”*) existentes en el aceite incrementan el grado de acidez de éste y reaccionan así más fácilmente con el catalizador, que es una base, para formar jabón. Ésta asociación se llama saponificación y es un proceso de hidrólisis en medio básico por el cual se transforma un éster (ácido graso) en un alcohol y en la sal correspondiente del ácido carboxílico. Éste efecto se agrava sustancialmente con la presencia de agua y es uno de los mayores problemas en el proceso de transesterificación. Por tanto, es muy importante que el aceite se encuentre libre de agua y la acidez esté muy controlada. Para llevar a cabo una reacción completa el valor de los ácidos libres grasos se tiene que encontrar por debajo del 3% en masa de aceite. En los aceites usados o de freiduría este valor se sobrepasará por lo que se requiere un pretratamiento de los mismos mediante filtración, centrifugación, tratamientos con ácido sulfúrico...

#### ➤ Catalizador alcalino

Gracias a su presencia la reacción se hace hasta 4000 veces más rápida que en un medio ácido. La concentración debe encontrarse entre el 0.4% y 2 % del total de aceite, y según los estudios comentados al inicio de este apartado, los mejores resultados se consiguen con una concentración de un 1%. Normalmente se utilizan KOH o NaOH. Para decidírnos consultamos un estudio realizado por la Universidad Complutense de Madrid que estudia un proceso de transesterificación a 65°C con relación molar metanol/aceite girasol de 6:1 y 1% en peso de catalizador.

Catalizador	Rendimiento de la producción	Porcentaje de saponificación
NaOH	85.2%	5.65%
KOH	90.1%	3.46%
CH <sub>3</sub> ONa	98.64%	0.04%
CH <sub>3</sub> OK	97.2%	0.13%

Finalmente nuestra elección es utilizar un 1% de KOH debido a su mayor rendimiento y menor saponificación ya que el resto de los compuesto son más difíciles de encontrar y más caros.

➤ Fracción molar del alcohol en aceite

El ratio estequiométrico para la transesterificación requiere 3 moles de alcohol y un mol de triglicérido para dar tres moles de éster y uno de glicerina; sin embargo, la transesterificación es una reacción en equilibrio en la cual es necesario un exceso de alcohol para llevar la reacción hacia el lado de los productos, por ellos la conversión usual se hace de 6:1, que es la primera para la que se consigue una reacción completa. Sin embargo, algunos estudios como el de Leevijit [8] sugieren que los mejores resultados se consiguen para rangos mayores, entre 9:1 y 12:1.

➤ Efecto de la temperatura y el tiempo de reacción

Lógicamente, el tiempo de reacción incrementa la conversión. Por otra parte, la temperatura es otro factor que determina la rapidez de la conversión. Para una pequeña muestra de 500 gr pero en unas condiciones parecidas a las nuestras; esto es, un ratio Metanol/Aceite de 6:1 y un 1% de catalizador NaOH, Darkono y Cheryan [18] estudian diferentes temperaturas de proceso y refieren los siguientes resultados:

Temperatura	1min	6min	60min
60°C	80%	94%	< 98%
45°C	---	87%	87%
32°C	---	64%	< 64%

➤ Agitación

Es necesaria para favorecer la mezcla de los componentes y la reacción química. Una agitación menor de 180 rpm no es recomendable debido a que la reacción tiende a no completarse. Según [9] se alcanzan conversiones del 96% para 600 rpm y se mejoran los valores de densidad, número de cetano, que es el equivalente al número de octano en gasolina, y poder calorífico.

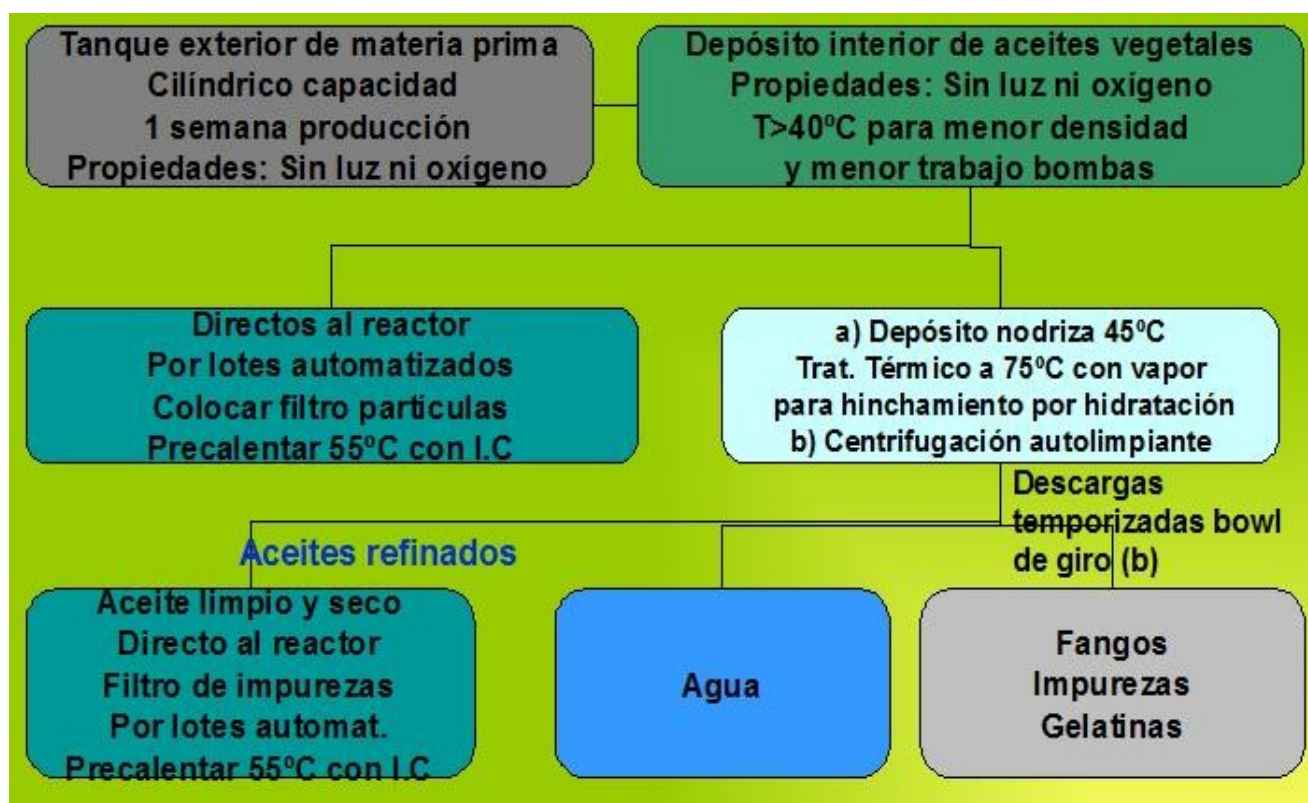
Finalmente, presentar los Parámetros que rigen nuestro proceso de transesterificación y que serán los que utilizaremos en el desarrollo informático:

- Masa de aceite
- Relación en peso, o relación molar (según convenga), de Metanol/Aceite.
- Fracción catalizador KOH/Masa aceite total
- Temperatura de proceso
- Tiempo de proceso

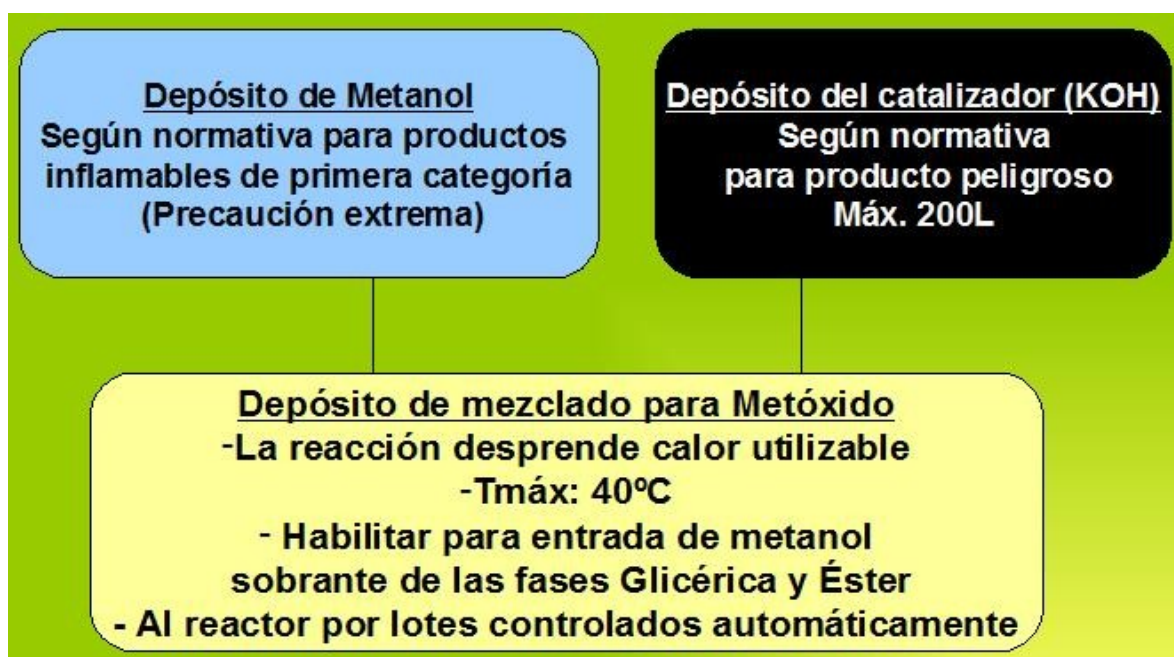
## 9. PROCESO

### 9.1 Diseño del reactor

Durante la realización del proyecto, se estudiaron diferentes posibilidades para la construcción de nuestro reactor de pequeña escala o tipo Batch para la transesterificación discontinua por lotes. En un principio se pensó en un reactor complejo, de dos líneas de acceso al mismo, la primera para la línea de los aceites y la otra línea para el metóxido. En la línea de aceite, que se detalla en la figura 19, se habilitaba un pretratamiento en caso de que el aceite tuviese un alto grado de acidez o impurezas. En la línea de metóxido, como se observará en la figura 20, simplemente se contaba con un tanque de acero al carbono para almacenamiento del metanol según las normas de seguridad para los productos inflamables de primera categoría.



*Figura 19: Línea de ácidos grasos y posibles pretratamientos. Realización Propia*



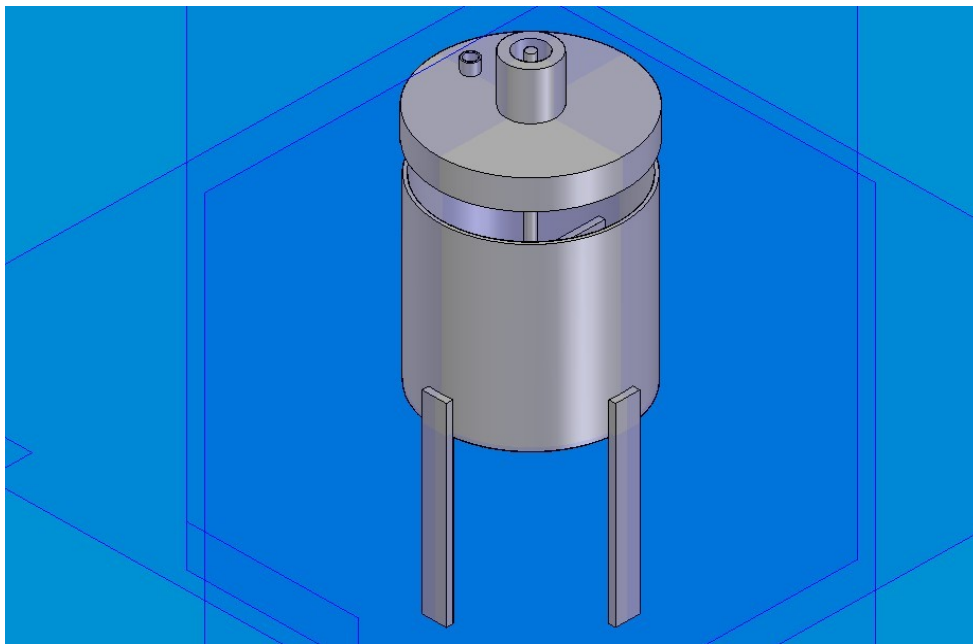
*Figura 20: Línea de metóxido. Realización propia*

Posteriormente se estudiaba un sistema de tuberías aplicando conocimientos de Mecánica de Fluidos, en el que se calentaba el aceite por la tubería que unía el tanque de almacenamiento de aceite y el reactor. Se estudió colocar una resistencia por dentro de la tubería o una manta calefactora alrededor de ella. Además de complicarse los cálculos enormemente por las pérdidas de carga, el estudio de caudales y de transferencia de calor con generación interna o externa, los resultados que arrojaron los estudios preliminares abordados con el programa informático MathCad no fueron muy alentadores.

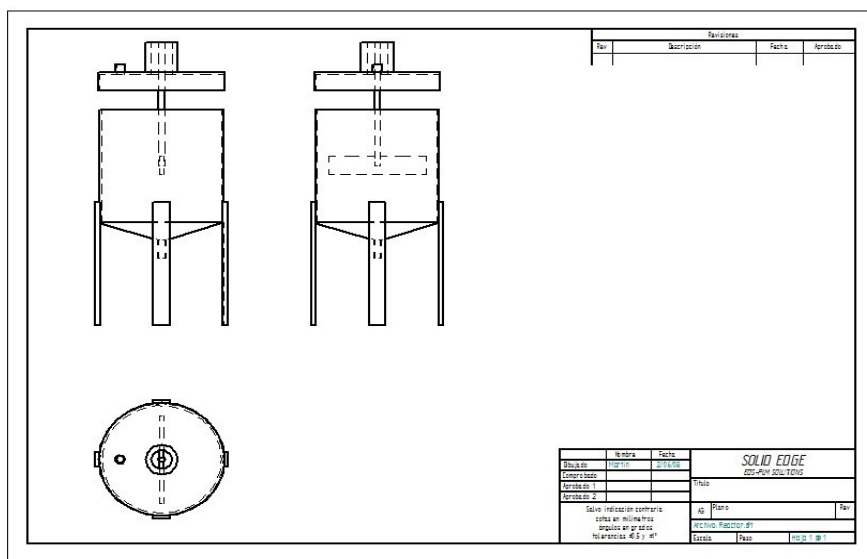
La complejidad de diseño de estas alternativas, además de provocar un aumento del desarrollo de la tecnología y del precio, hacían inviable su construcción en zonas aisladas y limitaba su uso, construcción y mantenimiento.

Por las razones descritas se decidió modelar un sistema con un único reactor, el concepto del mismo se basó en combinar las ventajas de los reactores corrientes con la solución hallada por José Calle en [12] para zonas rurales en Perú. En éste estudio se diseña un reactor sencillo utilizando el bidón metálico de un barril de cerveza vacío. Así mismo, se le proveía de agitación mediante un sistema de engranajes que tomaban la fuerza motriz de una simple manivela y la llevaban a las palas en el interior del tanque.

Nuestro reactor será similar, con una capacidad de producción menor de 30 litros por ciclo. Se compone básicamente de un cilindro de acero inoxidable de 35 cm de diámetro sostenido por cuatro listones de madera o colocado sobre una mesa con un agujero de 30 centímetros para que encaje el reactor. Para que el lector pueda visualizar claramente cómo es la fisonomía de nuestro reactor se llevó a cabo una representación mediante el programa informático Solid Edge.



*Figura 21: Reactor de transesterificación diseñado mediante programa informático Solid Edge. Realización propia*



*Figura 22: Alzado, planta y perfil izquierdo del reactor. Realización propia*

La primera fase del proceso se realiza sin la tapa, y se refiere al calentamiento del aceite vegetal. Se utilizará una resistencia de inmersión. Se controlará la temperatura con un termopar o una termoresistencia. Comentar que la resistencia de inmersión se puede acoplar al reactor siempre y cuando se disponga del suficiente espacio para ella y dejarla durante el proceso de transesterificación, esto, para volúmenes más grandes es ideal para mantener la temperatura dentro del reactor.

Al llegar a 60°C se detiene el calentamiento del aceite y se pone la tapa que lleva incluida el agitador eléctrico. Se procede al cierre. Por un agujero habilitado en la tapa se vacía el metóxido previamente preparado mediante un embudo. Se enrosca el tapón de este agujero.

Durante el tiempo de proceso se mantendrá una agitación constante alrededor de 200 revoluciones por minuto mediante el agitador eléctrico acoplado a la tapa. Trascurrido este tiempo se deja que el fluido repose y se abre la válvula inferior. La parte más baja del reactor tiene un diseño cónico para facilitar la evacuación de los productos al terminar el ciclo. Así, se llevan los productos a un decantador, que podría ser perfectamente un pequeño container o un simple barreño, y durante un día se deja que la glicerina, más densa, se separe completamente del biodiésel.

La glicerina y el biodiésel obtenidos contienen aún metanol, por lo que para poder utilizarlos tenemos que destilarlos por separado y extraer el metanol, que de nuevo se podrá utilizar en sucesivos ciclos del reactor. Ésta destilación se puede llevar a cabo en el reactor siempre y cuando se diseñe una tapa sin el agitador, que habilite la entrada de la resistencia de inmersión y una salida adecuada para el metanol evaporado.



## 9.2 Modelización matemática del reactor mediante Mathcad

¿Qué es Mathcad? ¿Por qué lo vamos a utilizar?

Mathcad es un software orientado al cálculo en la ingeniería. Basado en el código del programa algebraico Maple, MathCad se encuentra organizado como una hoja de trabajo, en la que las ecuaciones y expresiones se muestran gráficamente, no como simple texto. Precisamente su exclusivo formato visual lo hace fácil de aprender y usar, mejora la verificación y validación y aumenta la productividad. Además de poder definir variables y funciones, podemos crear ecuaciones que dependan de anteriores y que varíen sus resultados simplemente cambiando las variables. Esto lo hace capaz de resolver problemas de prácticamente cualquier ámbito. Por otra parte, la representación de los resultados es sencilla y la facilidad de manejo del programa lo hace de gran utilidad de cara a la investigación y al desarrollo de programas de muy diversa índole.

A continuación se mostrará el programa informático desarrollado y que consta de varios subprogramas entrelazados entre sí. Primero, un subprograma que definirá las variables que, como hemos comentado, rigen el proceso de transesterificación. Luego un subprograma que contendrá las propiedades en función de las condiciones de proceso, básicamente temperatura. El tercer subprograma asumirá los modelos cinéticos y será la base del estudio. El cuarto subprograma será un estudio sobre la transferencia de calor en nuestro reactor de cara a mejorar las condiciones de contorno y aumentar el rendimiento en caso de que éste decayese debido a pérdidas por transferencia de calor, y por último, el quinto subprograma servirá para concretar las necesidades mecánicas y eléctricas de nuestro reactor de cara a la adquisición de equipos.

## VARIABLES

Como comentamos en el apartado anterior en programa está regido por cinco variables fundamentales, de las que depende el resto. MathCad nos permite, variando éstas, conseguir diferentes resultados para nuestro estudio, por ejemplo, cómo variaría la velocidad de la reacción para los diferentes ratios molares de metanol y aceite, o para diferentes temperaturas de proceso. Al inicio del programa, entonces, se desarrollan tres variables fijas asociadas a la cantidad de producción:

Masa de aceite de colza (Ma)  
Relación en peso Metanol/Aceite (R1)  
Fracción catalizador KOH/Masa aceite total (R2)

Y luego otras dos variables que son los vectores que definen el rango de temperatura y tiempo de proceso:

Temperatura de proceso (Tp)  
Tiempo de proceso (tp)

Ma := 20kg	$\begin{pmatrix} 0 \\ 60 \\ 120 \\ 480 \\ 960 \\ 3600 \end{pmatrix} \text{ s}$	$\begin{pmatrix} 293.15 \\ 303.15 \\ 313.15 \\ 323.15 \\ 333.15 \\ 343.15 \end{pmatrix} \text{ K}$
R1 := $\frac{1}{4.71}$		
R2 := 0.01		

Notar que en este subprograma R1 supone la relación en masa, no molar, entre metanol y aceite, en el subprograma que corresponda a la cinética de la reacción R1 corresponderá a la relación molar entre los dos reactivos.

## PROPIEDADES

Este subprograma presenta las propiedades físicas tanto de los agentes externos que intervienen (aire, acero inoxidable, madera, ...) como de los reactivos y productos y su variación con respecto a variables como la temperatura. Los datos fueron obtenidos de Incropera [2]. Los subíndices ac, mt, cat, bd y gl, se refieren a aceite de colza, metanol, catalizador, biodiesel y glicerina respectivamente.

Aire cond.normales y constantes		Patm := 101300Pa	
$\rho_{\text{aire}} := 1.1614 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$	$k_{\text{aire}} := 0.0265 \frac{\text{W}}{\text{m} \cdot \text{K}}$	$C_{\text{paire}} := 1007 \frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot \text{K}}$	
$\alpha_{\text{aire}} := \frac{k_{\text{aire}}}{\rho_{\text{aire}} C_{\text{paire}}}$	$\beta_{\text{aire}} := \frac{1}{T_{\text{amb}}}$	$\nu_{\text{aire}} := 16.2 \cdot 10^{-6} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$	$\text{Pr}_{\text{aire}} := \frac{\nu_{\text{aire}}}{\alpha_{\text{aire}}}$
Material tanque (acero inox AISI 304)			
$\rho_{\text{metal}} := 7.9 \frac{\text{kg}}{\text{l}}$	espesor := 0.0048m	$C_{\text{pmetal}} := 477 \frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot \text{K}}$	$k_{\text{metal}} := 41 \frac{\text{W}}{\text{m} \cdot \text{K}}$
Madera (Softwoods like pine, fir, ... ) para listones o bancada			
$\rho_{\text{madera}} := 5.1 \frac{\text{kg}}{\text{l}}$	espesormadera := 0.05m		
$C_{\text{pmadera}} := 1380 \frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot \text{K}}$	$k_{\text{madera}} := 0.12 \frac{\text{W}}{\text{m} \cdot \text{K}}$		

---

Aceite de colza refinado			
$\rho_{\text{ac}} := 910 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$	$k_{\text{ac}} := 0.15 \frac{\text{W}}{\text{m} \cdot \text{K}}$	$C_{\text{pac}} := 470 \frac{\text{cal}}{\text{kg} \cdot \text{K}}$	
$\alpha_{\text{ac}} := \frac{k_{\text{ac}}}{\rho_{\text{ac}} C_{\text{pac}}}$	$\beta_{\text{ac}} := \frac{1}{T_p}$	$\mu_{\text{ac}20} := (70 \cdot 10^{-3}) (\text{Pa} \cdot \text{s})$	
$\mu_{\text{ac}}(T_p) := \mu_{\text{ac}20} \cdot \exp \left[ 22.13 \left( \frac{T_{\text{amb}}}{T_p} - 1 \right) \right]$	$\nu_{\text{ac}}(T_p) := \frac{\mu_{\text{ac}}(T_p)}{\rho_{\text{ac}}}$	$\text{Pr}_{\text{ac}}(T_p) := \frac{\nu_{\text{ac}}(T_p)}{\alpha_{\text{ac}}}$	

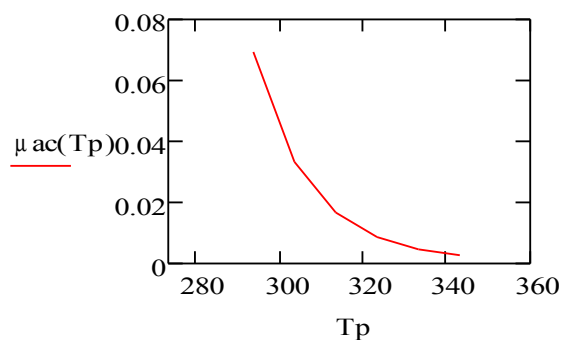


Figura 23: Viscosidad del aceite de colza frente a la temperatura de proceso

### Methanol CH4-O

$$\rho_{mt} := 791 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \quad k_{mt} := 0.16 \frac{\text{W}}{\text{m} \cdot \text{K}} \quad C_{pmt} := 2470 \frac{\text{cal}}{\text{kg} \cdot \text{K}}$$

$$\alpha_{mt} := \frac{k_{mt}}{\rho_{mt} \cdot C_{pmt}} \quad \beta_{mt} := \frac{1}{T_p} \quad \mu_{mt20} := (5.98 \cdot 10^{-3}) (\text{Pa} \cdot \text{s})$$

$$\mu_{mt}(T_p) := \mu_{mt20} \cdot \exp \left[ 4.63 \left( \frac{T_{amb}}{T_p} - 1 \right) \right] \quad v_{mt}(T_p) := \frac{\mu_{mt}(T_p)}{\rho_{mt}} \quad Pr_{mt}(T_p) := \frac{v_{mt}(T_p)}{\alpha_{mt}}$$

Catalizador KOH (Sólo consideramos el efecto de las dos propiedades principales)

$$\rho_{cat} := 2300 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \quad C_{pcat} := 678 \frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot \text{K}}$$

Ahora que ya tenemos las propiedades del aceite podemos conocer el volumen del mismo que necesitamos del mismo, y por tanto, el nivel de producción, al saber el ratio másico, que no es el ratio molar, entre aceite y metanol.

$$V_a := \frac{M_a}{\rho_{ac}} = 21.978 \text{ L} \quad V_p := V_a \cdot (1 + R1) = 26.644 \text{ L}$$

Además, por lo comentado, ya se puede conocer el volumen de metanol y así conocer la mezcla de metóxido (mx) constituida por el metanol y el catalizador. Luego hacemos el balance global en el reactor junto con el aceite para conocer la propiedades iniciales de la mezcla (mz) al inicio del proceso de transesterificación.

$$V_{mt} := R1 \cdot V_a \quad M_{mt} := V_{mt} \cdot \rho_{mt} \quad \text{Volumen y masa de metanol}$$

$$V_{cat} := R2 \cdot V_a \quad M_{cat} := V_{cat} \cdot \rho_{cat} \quad \text{Volumen y masa de catalizador}$$

$$V_{mx} := R1 \cdot V_a + R2 \cdot V_a \quad M_{mx} := M_{mt} + M_{cat} \quad \text{Volumen y masa de metóxido}$$

$$\rho_{mx} := \frac{M_{mt} + M_{cat}}{V_{mt} + V_{cat}} = 858.877 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \quad C_{pmx} := \frac{C_{pmt} \cdot M_{mt} + C_{pcat} \cdot M_{cat}}{M_{mt} + M_{cat}}$$

La proporción es tan pequeña de catalizador que directamente tomamos estas propiedades del metanol

$$v_{mx} := v_{mt} \quad \beta_{mx} := \beta_{mt} \quad \alpha_{mx} := \alpha_{mt}$$

Propiedades de la mezcla en el reactor

$$\rho_{mz} := \frac{M_{mx} + M_a}{V_{mx} + V_a} = 900.702 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

$$C_{pmz} := \frac{C_{pmx} \cdot V_{mx} + C_{pac} \cdot V_a}{V_{mx} + V_a} = 3.279 \times 10^3 \frac{\text{m}^2}{\text{K} \cdot \text{s}}$$

$$v_{mz}(T_p) := \frac{v_{mx}(T_p) \cdot V_{mx} + v_{ac}(T_p) \cdot V_a}{V_{mx} + V_a}$$

$$\beta_{mz} := \frac{\beta_{mx} \cdot V_{mx} + \beta_{ac} \cdot V_a}{V_{mx} + V_a}$$

$$\alpha_{mz} := \frac{\alpha_{mx} \cdot V_{mx} + \alpha_{ac} \cdot V_a}{V_{mx} + V_a}$$

$$Ti(T_p) := \frac{T_{amb} \cdot V_{mx} + T_p \cdot V_a}{V_{mx} + V_a}$$

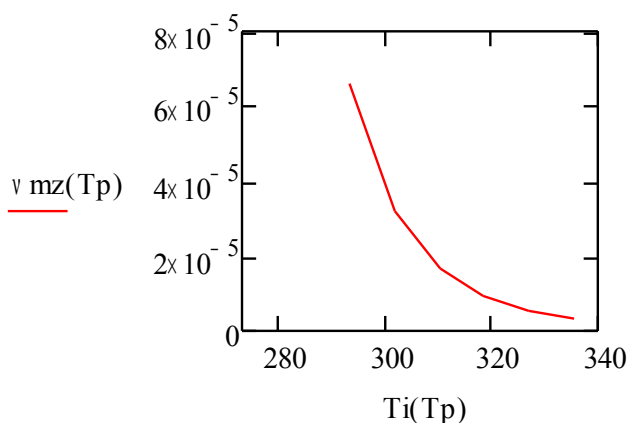


Figura 24: Viscosidad de la mezcla en el reactor para cada temperatura

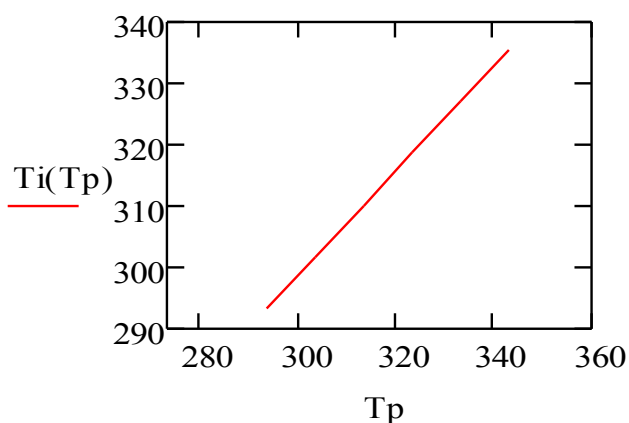


Figura 25: Temperatura de inicio de proceso para cada temperatura final de calentamiento del aceite de colza

Como se puede comprobar la viscosidad de la mezcla, básicamente compuesta por aceite vegetal de colza y metanol, disminuye con el incremento de temperaturas. Por otra parte, la temperatura de la mezcla es sólo unos grados más baja que la temperatura a la que calentamos el aceite, esto nos da la medida de que la temperatura de calentamiento del aceite será la que prácticamente nos encontremos en el reactor al comenzar la transesterificación.

Por último se presentan los productos. La siguiente consideración que vamos a hacer es importante. Notar que cuando los reactivos se mezclan unen sus propiedades, pero a medida que la transesterificación se lleva a cabo y se forman los productos, la glicerina va decantando por su mayor densidad y la mezcla y el biodiésel formado siguen su curso. Esto tiene una enorme repercusión en la dificultad del cálculo, puesto que las propiedades en cada punto y a cada altura del reactor varían. En principio, al haber una mayor cantidad de aceite que de glicerina, ésta última decantará hasta, como mucho, un 15% de la altura del tanque, por tanto, para nuestros cálculos sólo tendremos en cuenta las propiedades del biodiésel, y sólo las de la glicerina en tanto que queramos establecer unos límites máximos de funcionamiento, esto es, en el caso en que hubiera fugas o alguna anomalía de cualquier tipo que dejara al sistema actuar con un exceso de glicerina, hecho éste que se debe evitar a toda costa, pues además de ralentizar la reacción y formar jabón, implica una diferencia de esfuerzos muy grande para el agitador eléctrico debido a la mayor viscosidad de la glicerina.

#### Biodiesel

$$\begin{aligned}
 \rho_{BD} &:= 880 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} & k_{BD} &:= 150 \frac{\text{W}}{\text{m} \cdot \text{K}} & C_{pBD} &:= 440 \frac{\text{cal}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \\
 \alpha_{BD} &:= \frac{k_{BD}}{\rho_{BD} C_{pBD}} & \beta_{BD} &:= \frac{1}{T_p} & \mu_{BD20} &:= 7 \cdot 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s} & \nu_{BD} &:= \frac{\mu_{BD20}}{\rho_{BD}} & P_{BD} &:= \frac{\nu_{BD}}{\alpha_{BD}}
 \end{aligned}$$

### Glicerina

$$\rho_{gl} := 1260 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \quad k_{gl} := 0.286 \frac{\text{W}}{\text{m} \cdot \text{K}} \quad C_{p,gl}(T_p) := (6.4864 T_p + 485.38 \text{K}) \frac{\text{cal}}{\text{kg} \cdot \text{K}}$$

$$\alpha_{gl}(T_p) := \frac{k_{gl}}{\rho_{gl} \cdot C_{p,gl}(T_p)} \quad \beta_{gl} := 0.0048 \frac{1}{\text{K}} \quad \mu_{gl20} := 1.49 \frac{\text{kg}}{\text{m} \cdot \text{s}}$$

$$\mu_{gl}(T_p) := \mu_{gl20} \cdot \exp \left[ 28 \cdot \left( \frac{T_{amb}}{T_p} - 1 \right) \right] \quad \nu_{gl}(T_p) := \frac{\mu_{gl}(T_p)}{\rho_{gl}} \quad P_{gl}(T_p) := \frac{\nu_{gl}(T_p)}{\alpha_{gl}(T_p)}$$

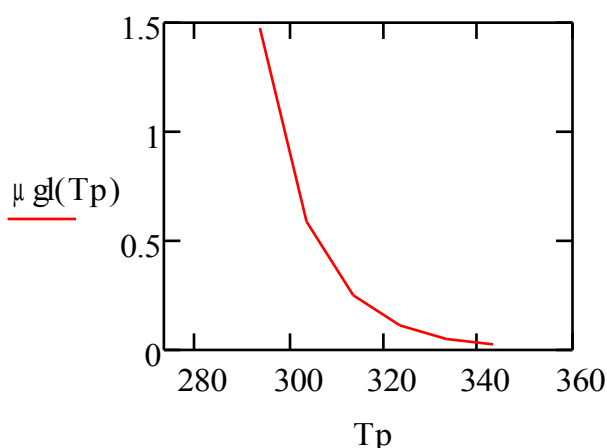


Figura 26: Viscosidad de la glicerina frente a la temperatura de proceso

Hay que tener muy en cuenta que la glicerina funde a 18°C, y cuando se calienta comienza a disminuir su viscosidad, y lo hace rápidamente, pero aún así es mucho más viscosa que el resto de los compuestos.

## DIMENSIONAMIENTO

$$h := \left[ \frac{4}{\pi} (V_p) \right]^{\frac{1}{3}} = 0.324 \text{ m} \quad \text{Diámetro y altura útil del reactor}$$

Se han despreciado otras consideraciones de tipo geométrico como por ejemplo la inclinación de la parte inferior para facilitar los cálculos, más cuando por la parte superior siempre quedará una zona libre.

## CINÉTICA DE LA REACCIÓN

Éste subprograma contiene la parte fundamental del estudio de la transesterificación. Desarrollaremos dos tipos de sistemas que simulen el proceso químico, uno más complejo basado en la conversión de los triglicéridos, diglicéridos y monoglicéridos como hemos comentado en la revisión tecnológica y otro más simple en el que sólo se tienen en cuenta de los triglicéridos dentro de una reacción irreversible de segundo orden. En ambos la reacción comienza muy rápida, pero a medida que las concentraciones del resto de compuestos aumentan, ésta disminuye progresivamente. Nunca se consigue una reacción completa pero sí se alcanzan niveles muy altos de conversión, del orden del 95%.

Un hecho significativo es que no se encontraron desarrollos matemáticos para nuestra materia prima, es decir, aceite vegetal de colza. Sin embargo, de los resultados de muchos de ellos se puede concluir cómo afectan los parámetros de reacción al proceso. Por ejemplo, la temperatura, hasta 60°C hace aumentar la velocidad de reacción, pero a más de 60°C no tiene un efecto considerable [9].

### Modelo cinético completo de transesterificación con cinética de segundo orden

Para este modelo, se estudiaron diversas fuentes, una de las más interesantes fue el estudio de Díaz y Sotolongo de la Universidad de Oriente [14], que aunque tratan el aceite de soja plantean un desarrollo claro y práctico sobre cómo desarrollar un modelo matemático. Ellos se ayudan del programa informático Microsoft™ Excel y mediante hojas de cálculo para plantear y resolver un sistema de ecuaciones diferenciales. Utilizaron un método numérico basado en la sustitución de las derivadas por sus equivalentes en diferencias finitas (discretización explícita) utilizando incrementos de tiempo lo suficientemente pequeños.

Nosotros primero pretendemos exponer paso a paso la naturaleza de la reacción, y posteriormente diseñar un programa informático que desarrolle para todos los instantes la dinámica de la ecuación. Las variables con las que contaremos serán la masa de aceite, el ratio molar Metanol/Aceite, la temperatura de proceso y la constante de los gases ideales. Otros datos que necesitamos son los pesos moleculares y las concentraciones molares iniciales en el reactor. Para el peso molecular de los triglicéridos se tomó directamente el del aceite de colza, pues está formado por un 97% de triglicéridos en estado normal. El peso molecular del aceite de colza es 878kg/kmol, y como está formado por un 97% triglicéridos se tomó directamente éste valor para los triglicéridos, cuyos ácidos grasos y respectivos pesos moleculares se encuentran en el Anexo IV. Para este estudio preliminar se considerarán las concentraciones iniciales de diglicéridos y monoglicéridos igual a 0 moles, como hacen la mayoría de los estudios. Los pesos moleculares de la glicerina y metanol ya se revisaron en el apartado anterior, mientras que el del biodiésel (metilésteres de aceite de colza) se obtuvo de la fórmula del apartado 8.2.



$Ma := 20\text{kg}$	$R1 := 6$	$Tp := 330\text{K}$	$Rcte := 8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$
$PMtg := 878 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{\text{kg}}{\text{mol}}$	$PMdg := 585.33 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{\text{kg}}{\text{mol}}$	$PMmg := 292.66 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{\text{kg}}{\text{mol}}$	
$PMmt := 32 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{\text{kg}}{\text{mol}}$	$PMgl := 92.1 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{\text{kg}}{\text{mol}}$	$PMbd := 294.43 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{\text{kg}}{\text{mol}}$	
$TGo := \frac{Ma}{PMtg} = 22.779 \text{mol}$	$DGo := 0 \text{mol}$	$MGo := 0 \text{mol}$	
$MTo := R1 \cdot TGo = 132.574 \text{mol}$	$GLo := 0 \text{mol}$	$BDo := 0 \text{mol}$	
$Mm := MTo \cdot PMmt = 4.242 \text{kg}$			

Las ecuaciones son las mismas que fueron presentadas en la revisión tecnológica. Éstas ecuaciones representan la velocidad de reacción para un momento concreto dependiendo de las concentraciones molares. Aquí se muestran de nuevo para facilitar la comprensión del fenómeno:

$$v_1 = \frac{d[TG]}{dt} = -k_1 \cdot [TG] \cdot [MT] + k_2 \cdot [DG] \cdot [BD]$$

$$v_2 = \frac{d[DG]}{dt} = k_1 \cdot [TG] \cdot [MT] - k_2 \cdot [DG] \cdot [BD] - k_3 \cdot [DG] \cdot [MT] + k_4 \cdot [MG] \cdot [BD]$$

$$v_3 = \frac{d[MG]}{dt} = k_3 \cdot [DG] \cdot [MT] - k_4 \cdot [MG] \cdot [BD] - k_5 \cdot [MG] \cdot [MT] + k_6 \cdot [GL] \cdot [BD]$$

$$v_4 = \frac{d[GL]}{dt} = k_5 \cdot [MG] \cdot [MT] - k_6 \cdot [GL] \cdot [BD]$$

$$v_5 = \frac{d[BD]}{dt} = k_1 \cdot [TG] \cdot [MT] - k_2 \cdot [DG] \cdot [BD] + k_3 \cdot [DG] \cdot [MT] - k_4 \cdot [MG] \cdot [BD] + k_5 \cdot [MG] \cdot [MT] - k_6 \cdot [GL] \cdot [BD]$$

$$v_6 = \frac{d[MT]}{dt} = - \frac{d[BD]}{dt}$$

Las constantes de la reacción fueron tomadas del estudio [14], que para una temperatura de proceso de 50°C para aceite vegetal de soja presenta las siguientes constantes  $k_{ii}$ , que se corrigen para 60°C mediante las ecuaciones correspondientes.

$$\begin{aligned}
 E_{a1} &:= 54946 \frac{\text{J}}{\text{mol}} & k_{i1} &:= 0.05 \cdot \frac{1}{\text{mol} \cdot \text{min}} & T_{50} &:= 323\text{K} \\
 k_1 &:= k_{i1} \cdot \exp \left[ \frac{-E_{a1}}{R_{cte}} \left( \frac{1}{T_p} - \frac{1}{T_{50}} \right) \right] = 1.286 \times 10^{-3} \frac{1}{\text{mol} \cdot \text{s}} \\
 E_{a2} &:= 41515 \frac{\text{J}}{\text{mol}} & k_{i2} &:= 0.11 \cdot \frac{1}{\text{mol} \cdot \text{min}} \\
 k_2 &:= k_{i2} \cdot \exp \left[ \frac{-E_{a2}}{R_{cte}} \left( \frac{1}{T_p} - \frac{1}{T_{50}} \right) \right] = 2.545 \times 10^{-3} \frac{1}{\text{mol} \cdot \text{s}} \\
 E_{a3} &:= 83014 \frac{\text{J}}{\text{mol}} & k_{i3} &:= 0.215 \cdot \frac{1}{\text{mol} \cdot \text{min}} \\
 k_3 &:= k_{i3} \cdot \exp \left[ \frac{-E_{a3}}{R_{cte}} \left( \frac{1}{T_p} - \frac{1}{T_{50}} \right) \right] = 6.903 \times 10^{-3} \frac{1}{\text{mol} \cdot \text{s}} \\
 E_{a4} &:= 61191 \frac{\text{J}}{\text{mol}} & k_{i4} &:= 1.228 \cdot \frac{1}{\text{mol} \cdot \text{min}} \\
 k_4 &:= k_{i4} \cdot \exp \left[ \frac{-E_{a4}}{R_{cte}} \left( \frac{1}{T_p} - \frac{1}{T_{50}} \right) \right] = 1.351 \times 10^{-3} \frac{1}{\text{mol} \cdot \text{s}} \\
 E_{a5} &:= 26839 \frac{\text{J}}{\text{mol}} & k_{i5} &:= 0.242 \cdot \frac{1}{\text{mol} \cdot \text{min}} \\
 k_5 &:= k_{i5} \cdot \exp \left[ \frac{-E_{a5}}{R_{cte}} \left( \frac{1}{T_p} - \frac{1}{T_{50}} \right) \right] = 1.03 \times 10^{-3} \frac{1}{\text{mol} \cdot \text{s}} \\
 E_{a6} &:= 40077 \frac{\text{J}}{\text{mol}} & k_{i6} &:= 0.007 \cdot \frac{1}{\text{mol} \cdot \text{min}} \\
 k_6 &:= k_{i6} \cdot \exp \left[ \frac{-E_{a6}}{R_{cte}} \left( \frac{1}{T_p} - \frac{1}{T_{50}} \right) \right] = 1.144 \times 10^{-3} \frac{1}{\text{mol} \cdot \text{s}}
 \end{aligned}$$

A continuación se simulan los primeros instantes de la reacción para comprender mejor cómo es realmente el proceso de transesterificación:

$$\begin{aligned}
 v_{i1} &:= -k_1 \cdot TGo \cdot MTo + k_2 \cdot DGo \cdot BDo \\
 v_{i2} &:= k_1 \cdot TGo \cdot MTo - k_2 \cdot DGo \cdot BDo - k_3 \cdot DGo \cdot MTo + k_4 \cdot MGo \cdot BDo \\
 v_{i3} &:= k_3 \cdot DGo \cdot MTo - k_4 \cdot MGo \cdot BDo - k_5 \cdot MGo \cdot MTo + k_6 \cdot DGo \cdot BDo \\
 v_{i4} &:= k_5 \cdot MGo \cdot MTo - k_6 \cdot GLo \cdot BDo \\
 v_{i5} &:= k_1 \cdot TGo \cdot MTo - k_2 \cdot DGo \cdot BDo + k_3 \cdot DGo \cdot BDo - k_4 \cdot MGo \cdot MTo + k_5 \cdot MGo \cdot MTo - k_6 \cdot GLo \cdot BDo \\
 v_{i6} &:= -v_{i5}
 \end{aligned}$$

Se define un intervalo de tiempo para estudiar las diferencias finitas

$$it := 1s$$

Se puede apreciar que tras un segundo de reacción la concentración molar cambia muy rápido, sobre todo debido al exceso de metanol que hemos puesto a reaccionar.

$$TG1 := TGo + vi1 \cdot it = 18.775 \text{ mol}$$

$$DG1 := DGo + vi2 \cdot it = 4.004 \text{ mol}$$

$$MG1 := MGo + vi3 \cdot it = 0$$

$$GL1 := GLo + vi4 \cdot it = 0$$

$$BD1 := BDo + vi5 \cdot it = 4.004 \text{ mol}$$

$$MT1 := MTo + vi6 \cdot it = 132.67 \text{ mol}$$

Para el siguiente intervalo de tiempo de un segundo tenemos unas nuevas velocidades de reacción al cambiar las concentraciones, que se utilizan para obtener las nuevas concentraciones en el segundo instante:

$$v12 := -k1 \cdot TG1 \cdot MT1 + k2 \cdot DG1 \cdot BD1$$

$$v22 := k1 \cdot TG1 \cdot MT1 - k2 \cdot DG1 \cdot BD1 - k3 \cdot DG1 \cdot MT1 + k4 \cdot MG1 \cdot BD1$$

$$v32 := k3 \cdot DG1 \cdot MT1 - k4 \cdot MG1 \cdot BD1 - k5 \cdot MG1 \cdot MT1 + k6 \cdot DG1 \cdot BD1$$

$$v42 := k5 \cdot MG1 \cdot MT1 - k6 \cdot GL1 \cdot BD1$$

$$v52 := k1 \cdot TG1 \cdot MT1 - k2 \cdot DG1 \cdot BD1 + k3 \cdot DG1 \cdot BD1 - k4 \cdot MG1 \cdot MT1 + k5 \cdot MG1 \cdot MT1 - k6 \cdot GL1 \cdot BD1$$

$$v62 := -v52$$

$$TG2 := TG1 + v12 \cdot it = 15.612 \text{ mol}$$

$$DG2 := DG1 + v22 \cdot it = 3.5 \text{ mol}$$

$$MG2 := MG1 + v32 \cdot it = 3.686 \text{ mol}$$

$$GL2 := GL1 + v42 \cdot it = 0$$

$$BD2 := BD1 + v52 \cdot it = 7.278 \text{ mol}$$

$$MT2 := MT1 + v62 \cdot it = 129.396 \text{ mol}$$

En este segundo intervalo de tiempo los triglicéridos continúan su conversión a un ritmo muy alto, pero menor que para el primer intervalo. Por otra parte ya se han comenzado a formarse los monoglicéridos. La concentración de biodiésel sigue aumentando progresivamente y el metanol consumiéndose. Continuaremos con este procedimiento hasta un último intervalo de la demostración para comprobar cómo comienza a formarse la glicerina y cómo continúan los procesos de conversión ralentizándose a cada instante.

$$\begin{aligned}
v_{13} &:= -k_1 \cdot TG_2 \cdot MT_2 + k_2 \cdot DG_2 \cdot BD_2 \\
v_{23} &:= k_1 \cdot TG_2 \cdot MT_2 - k_2 \cdot DG_2 \cdot BD_2 - k_3 \cdot DG_2 \cdot MT_2 + k_4 \cdot MG_2 \cdot BD_2 \\
v_{33} &:= k_3 \cdot DG_2 \cdot MT_2 - k_4 \cdot MG_2 \cdot BD_2 - k_5 \cdot MG_2 \cdot MT_2 + k_6 \cdot DG_2 \cdot BD_2 \\
v_{43} &:= k_5 \cdot MG_2 \cdot MT_2 - k_6 \cdot GL_2 \cdot BD_2 \\
v_{53} &:= k_1 \cdot TG_2 \cdot MT_2 - k_2 \cdot DG_2 \cdot BD_2 + k_3 \cdot DG_2 \cdot BD_2 - k_4 \cdot MG_2 \cdot MT_2 + k_5 \cdot MG_2 \cdot MT_2 - k_6 \cdot GL_2 \cdot BD_2 \\
v_{63} &:= -v_{53} \\
TG_3 &:= TG_2 + v_{13} \cdot it = 13.078 \text{ mol} \\
DG_3 &:= DG_2 + v_{23} \cdot it = 2.943 \text{ mol} \\
MG_3 &:= MG_2 + v_{33} \cdot it = 6.314 \text{ mol} \\
GL_3 &:= GL_2 + v_{43} \cdot it = 0.491 \text{ mol} \\
BD_3 &:= BD_2 + v_{53} \cdot it = 9.834 \text{ mol} \\
MT_3 &:= MT_2 + v_{63} \cdot it = 126.84 \text{ mol}
\end{aligned}$$

En éste último instante ( $t = 3s$ ) sólo nos quedan 13 de los 22 moles de triglicéridos, pero casi la totalidad del conjunto de moles de ácidos grasos (triglicéridos, diglicéridos y monoglicéridos) que teníamos inicialmente y ya se han formado casi 10 moles de ésteres metílicos y medio mol de glicerina. Por tanto, el metanol es, como ya habíamos comentado, el verdadero detonante de la reacción química, pues a estas alturas ya se han consumido casi 10 moles. A partir de aquí la reacción comenzará a relantizarse cada vez más sobre todo cuando superemos el 80% de la conversión.

Como se puede comprobar tenemos una variación infinitesimal de la velocidad de reacción con el tiempo debido a que las concentraciones varían a cada instante. Ahora lo que queremos es que el programa considere estos cambios en las concentraciones molares a cada intervalo infinitesimal de tiempo y los tenga en cuenta automáticamente para cada cálculo siguiente. Para ello se recurrió a crear una matriz de una fila por ecuación, es decir, 6 filas, y tantas columnas como instantes necesitáramos para completar el proceso. Esta matriz se rellena mediante un bucle for, que tomara los valores de las concentraciones de cada fila para la columna siguiente y así poder tener las concentraciones del instante anterior. Para optimizar el cálculo se definió el intervalo de tiempo a 0.1 segundos (it) y las concentraciones iniciales, en vez de darles un valor nulo a diglicéridos y monoglicéridos les dimos su valor correspondiente, considerando, al no encontrarse datos del tanto por ciento de diglicéridos y monoglicéridos en el aceite de colza, un 2,5% de diglicéridos y 0,5% de monoglicéridos.

$$\begin{array}{lll}
PM_{tg} := 878 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{\text{kg}}{\text{mol}} & PM_{dg} := 585.33 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{\text{kg}}{\text{mol}} & PM_{mg} := 292.66 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{\text{kg}}{\text{mol}} \\
PM_{mt} := 32 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{\text{kg}}{\text{mol}} & PM_{gl} := 92.1 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{\text{kg}}{\text{mol}} & PM_{bd} := 294.43 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{\text{kg}}{\text{mol}} \\
TGo := \frac{0.97Ma}{PM_{tg}} = 22.096 \text{ mol} & DGo := \frac{0.025Ma}{PM_{dg}} = 0.854 \text{ mol} & MGo := \frac{0.005Ma}{PM_{mg}} = 0.342 \text{ mol} \\
MTo := R1 \cdot TGo = 132.574 \text{ mol} & GLo := 0 \text{ mol} & BDo := 0 \text{ mol}
\end{array}$$

El bucle *for* incluye las concentraciones iniciales y las ecuaciones que rigen la reacción química. Antes se define un límite de tolerancia que será el que haga terminar el bucle. La condición es que la variación instantánea de triglicéridos y de metilésteres no sea mayor que el valor impuesto.

$$\text{tol} := 10^{-3}$$

La variable  $n$  que controla las columnas se definió para 6000, intervalos, lo que equivalía a 10 minutos. Después del bucle *for* que controla las ecuaciones y rellena la matriz CC hemos definido otro bucle *for* para que saque como solución los datos desde 0 hasta  $n$  para cada una de las filas por separados, y luego definiendo de esta manera 6 vectores llamados TG, DG, MG, GL, BD, MT, que representan las concentraciones para cada intervalos de triglicéridos, diglicéridos, monoglicéridos, glicerina, biodiésel y metanol respectivamente tomados de la matriz CC.

```
CC :=
  TG0 ←  $\frac{0.97\text{Ma}}{\text{PMtg}}$ 
  DG0 ←  $\frac{0.025\text{Ma}}{\text{PMdg}}$ 
  MG0 ←  $\frac{0.005\text{Ma}}{\text{PMmg}}$ 
  GL0 ← 0·mol
  BD0 ← 0·mol
  MT0 ← 6·TG0
  for n ∈ 1..6000
    TGn ← TGn-1 + (-k1·TGn-1·MTn-1 + k2·DGn-1·BDn-1)·it
    DGn ← DGn-1 + (k1·TGn-1·MTn-1 - k2·DGn-1·BDn-1 - k3·DGn-1·MTn-1 + k4·MGn-1·BDn-1)·it
    MGn ← MGn-1 + (k3·DGn-1·MTn-1 - k4·MGn-1·BDn-1 - k5·MGn-1·MTn-1 + k6·GLn-1·BDn-1)·it
    GLn ← GLn-1 + (k5·MGn-1·MTn-1 - k6·GLn-1·BDn-1)·it
    BDn ← BDn-1 + (k1·TGn-1·MTn-1 - k2·DGn-1·BDn-1 + k3·DGn-1·MTn-1 - k4·MGn-1·BDn-1 + k5·MGn-1·MTn-1 - k6·GLn-1·BDn-1)·it
    MTn ← MTn-1 - (k1·TGn-1·MTn-1 - k2·DGn-1·BDn-1 + k3·DGn-1·MTn-1 - k4·MGn-1·BDn-1 + k5·MGn-1·MTn-1 - k6·GLn-1·BDn-1)·it
    break if [(TGn-1 - TGn) ^ (BDn - BDn-1)] < tol
  for α ∈ 0..rows(TG) - 1
    solα,0 ← TGα
    solα,1 ← DGα
    solα,2 ← MGα
    solα,3 ← GLα
    solα,4 ← BDα
    solα,5 ← MTα
  sol
```

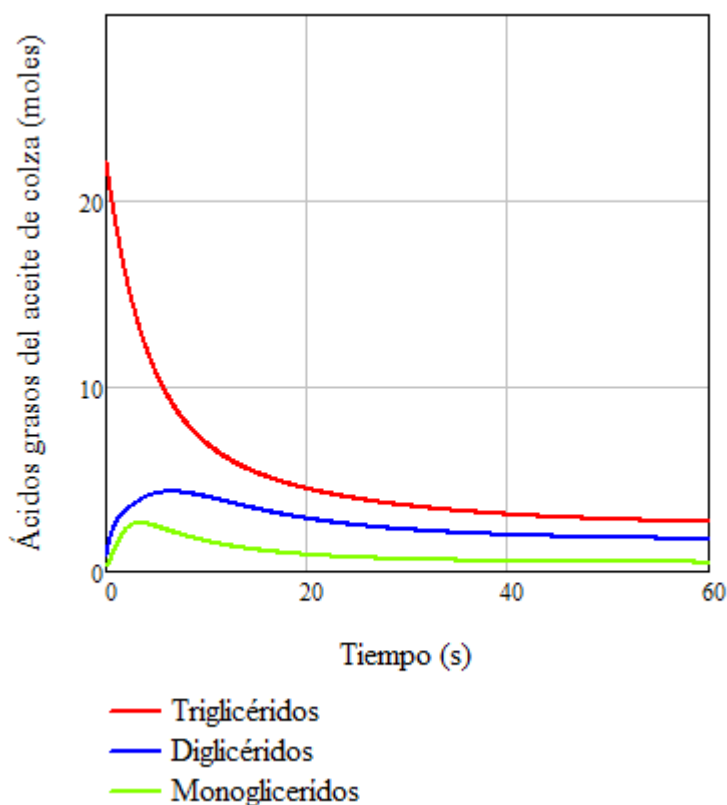
TG := CC<sup>(0)</sup>      GL := CC<sup>(3)</sup>  
 DG := CC<sup>(1)</sup>      BD := CC<sup>(4)</sup>  
 MG := CC<sup>(2)</sup>      MT := CC<sup>(5)</sup>

De cara a la representación tenemos que hacer una pequeña operación para transformar los intervalos en la medida de tiempo, y ésto se consigue simplemente tomando el vector que cuenta el número de columnas de la matriz menos 1 (por no contar el último que es el que rompe el bucle), y mediante la definición de un nuevo vector  $t_i$  que convierta éstos intervalos en segundos.

```
i:= 0.. rows(CC) - 1
```

```
ti := i*it
```

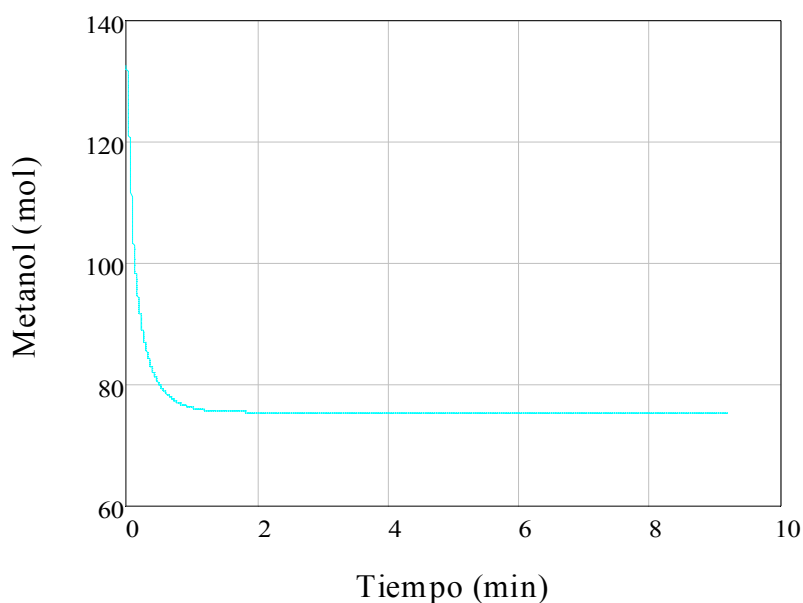
Pedimos al programa el vector acabamos de definir y obtenemos que la solución converge en el estacionario para 471,3 segundos, casi 8 minutos de reacción. Éste es el primer dato que queríamos obtener, cuánto tarda en estabilizarse el proceso y termina la conversión de metilésteres. A continuación mostramos en la figura 27 una gráfica que enfrenta los vectores TG, DG y MG con el tiempo de proceso para conocer el comportamiento de los componentes del aceite de colza.



*Figura 27: Evolución de triglicéridos, diglicéridos y monoglicéridos durante la transesterificación del aceite de colza para un ratio molar Metanol/Aceite de 6:1 y temperatura de proceso  $T_p=60^{\circ}\text{C}$*

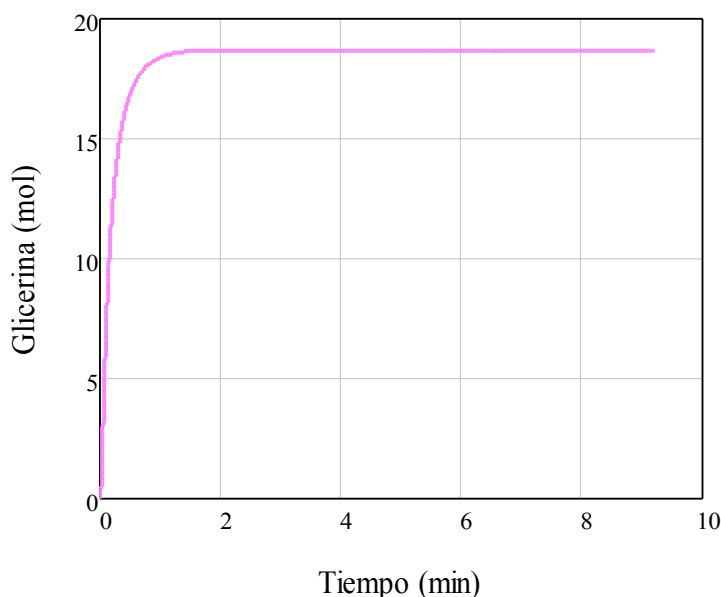
En la gráfica se observa el comportamiento típico de los ácidos grasos durante la transesterificación, un descenso muy rápido de los triglicéridos, a la vez que temporalmente aumentan los diglicéridos y posteriormente los monoglicéridos para finalmente todos converger al valor límite. Éste valor límite para los triglicéridos alcanza el valor de 89,221% de conversión de los mismos, lo que nos da una medida de la eficacia de la reacción.

Continuando con los reactivos, se observará en la figura 28 el comportamiento del metanol.



*Figura 28: Evolución del metanol durante la transesterificación del aceite de colza para un ratio molar Metanol/Aceite de 6:1 y temperatura de proceso  $T_p=60^{\circ}\text{C}$*

La conclusión que se extrae de esta gráfica es inequívoca y es que el metanol no se consume por completo. Este hecho ya lo habíamos adelantado en el apartado 8.1, pues parte de él queda en el biodiésel y la glicerina, por lo que como antes comentábamos habría que proceder a una destilación posterior con recuperación del metanol. En cuanto a los productos, comenzamos en la figura ocupándonos de la glicerina:



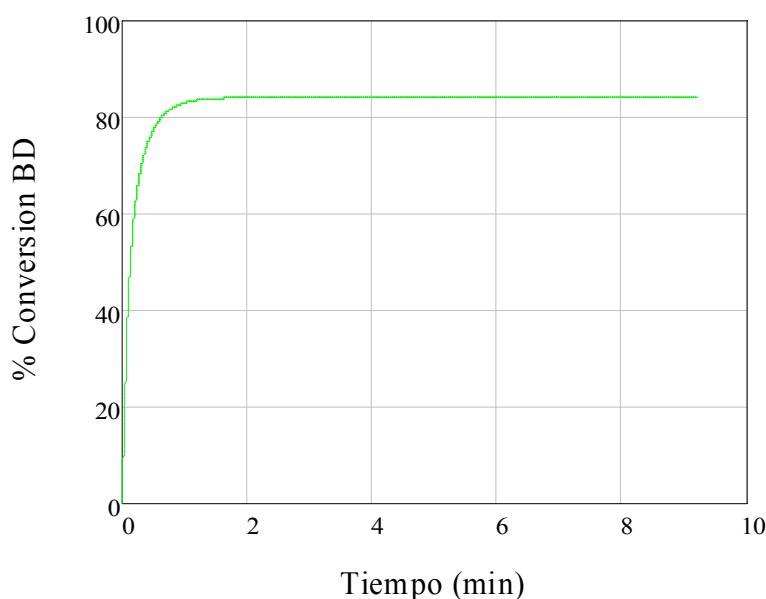
*Figura 29: Evolución de la glicerina durante la transesterificación del aceite de colza para un ratio molar Metanol/Aceite de 6:1 y temperatura de proceso  $T_p=60^{\circ}\text{C}$*



La glicerina comienza a generarse en cuanto se encuentran monoglicéridos presentes, como en este supuesto. Desde el instante inicial comienza a formarse alcanzando su estacionario al llegar a los dos minutos. En cuanto a los metilésteres procedentes de aceite de colza (RME), o el biodiésel, para el instante final presenta una conversión total de:

$$\text{Conversión metiléster\%} := \frac{100\text{MBD}}{\text{Ma}} = 84.526$$

Además la figura 30 presenta la evolución de este porcentaje durante el tiempo de reacción, en la que se comprueba que prácticamente, en los dos primeros minutos de reacción es cuando se lleva a cabo prácticamente todo el proceso.



*Figura 30: Evolución de la glicerina durante la transesterificación del aceite de colza para un ratio molar Metanol/Aceite de 6:1 y temperatura de proceso  $T_p=60^\circ\text{C}$*

Finalmente ofrecemos los valores, en kg, de los componentes para el instante final:

$$\text{MTG} := (\text{PMtg} \cdot \text{TG})_{4713} = 2.091 \text{ kg}$$

$$\text{MDG} := (\text{PMdg} \cdot \text{DG})_{4713} = 0.964 \text{ kg}$$

$$\text{MMG} := (\text{PMmg} \cdot \text{MG})_{4713} = 0.141 \text{ kg}$$

$$\text{MGL} := (\text{PMgl} \cdot \text{GL})_{4713} = 1.73 \text{ kg}$$

$$\text{MBD} := (\text{PMbd} \cdot \text{BD})_{4713} = 16.905 \text{ kg}$$

$$\text{MMT} := (\text{PMmt} \cdot \text{MT})_{4713} = 2.405 \text{ kg}$$

Y un balance de masa entre el inicio y el final del proceso

$$\text{Minicio} := \text{Ma} + \text{Mm} = 24.242 \text{ kg}$$

$$\text{Mfinal} := \text{MTG} + \text{MDG} + \text{MMG} + \text{MGL} + \text{MBD} + \text{MMT} = 24.236 \text{ kg}$$

La diferencia de 6 gramos se atribuye a pérdidas de decimales en las sucesivas iteraciones. Además queremos comprobar que el balance de masa estimado en la figura 18 del apartado 8.1 se corresponde con los resultados obtenidos. Para 100 kg de aceite de colza refinado obtenemos:

Estimación de [5]	Resultados obtenidos con Mathcad
98.1 kg de biodiesel comercial	84.525 kg de biodiesel comercial
11.8 kg de glicerina sin refinar	8.65 kg de glicerina sin refinar
11.7 kg de metanol para reutilizar	12.025 kg de metanol para reutilizar

La principal diferencia es la cantidad de biodiésel obtenido y esto se debe a que reacción no se completa y quedan triglicéridos, diglicéridos y monoglicéridos presentes en la mezcla. Éstos formarán parte previsiblemente del siguiente lote del reactor junto con el metanol recuperado por destilación. Como el metanol necesario por lote son 21.21 partes de cada cien de aceite, sólo necesitaríamos 9.14 partes de metanol por lote. Por otra parte se comprueba que se forma un 10% de glicerina respecto al biodiésel, dato que se repite en la mayoría de balances preliminares.

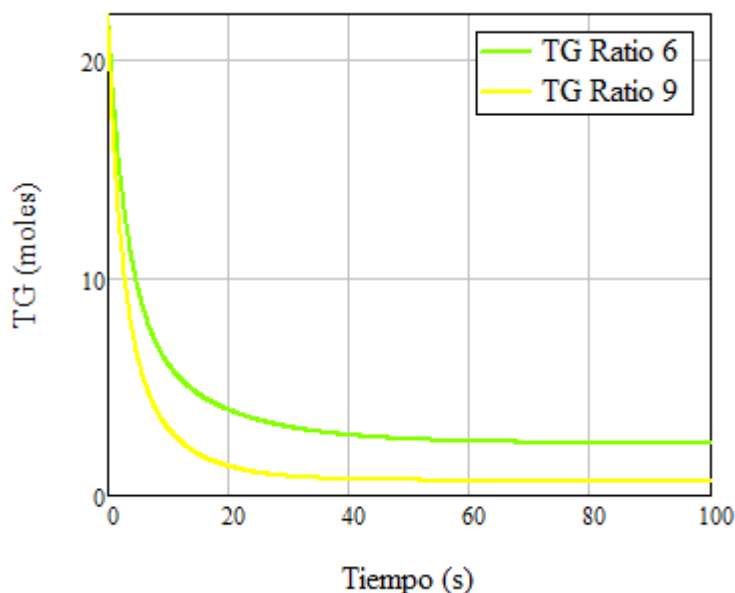
La importancia de haber generado un programa basado en variables es versatilidad de que disponemos para mejorar los resultados. A continuación se procede a realizar un estudio de sensibilidad del proceso ante los parámetros de entrada. Se variará la concentración molar metanol/aceite, la temperatura de proceso y las constantes cinéticas.

#### Modificación del ratio molar de metanol/aceite

La relación estequiométrica del metanol y del aceite es 3, pero como ya hemos comentado, queremos “empujar” de la reacción hacia la derecha, hacia el lado de los productos, por ello se utiliza ratios molares mayores. Una mayor utilización de metanol supone más volumen de metanol y más metanol que habrá que recuperar y destilar más tarde. Es una buena táctica para procesos continuos o semi-continuos, donde se destila el metanol directamente tras salir del reactor por la línea de proceso.

Parámetros Resultados	Ratio molar 6:1 Tp=60°C	Ratio molar 9:1 Tp=60°C	Ratio molar 12:1 Tp=60°C
Tiempo de reacción (s)	471,3	266,9	162,1
Conversión Triglicéridos (%)	89,22	96,94	98,92
Conversión de Metilésteres (%)	84,512	93,05	97,78

Esto significa que, teóricamente, un exceso de metanol mejora la reacción, la hace más rápida y prácticamente completa. Las gráficas presentan la misma forma, pero ligeramente más inclinadas, y finalmente con menores reactivos y más productos. Esta metodología, la de utilizar un gran exceso de metanol, ya se comentaba en el apartado 7.3 y actualmente muchos estudios analizan la transesterificación en condiciones críticas y supercríticas de metanol.



*Figura 31: Comparación entre la evolución de los triglicéridos para la transesterificación del aceite de colza con ratios molares Metanol/Aceite de 6:1 y de 9:1 con  $T_p$ :60°C*

#### Modificación de la temperatura de proceso

La variación de la temperatura de proceso es quizás la más intuitiva y sencilla de todas. Matizar que la temperatura está limitada por encima por la temperatura de ebullición del metanol 64,5°C, y por debajo no es conveniente bajar de 40°C debido a la viscosidad de los componentes, sobre todo de la glicerina. En cuanto al procedimiento es necesario comentar que para 40°C fue necesario modificar el valor de n (columnas) de la matriz CC, pues el estacionario tardaba más de 10 minutos en alcanzarse, en concreto, 25 minutos. La variación se produce porque la temperatura afecta a las constantes de reacción.

<b>Parámetros Resultados</b>	<b>Ratio molar 6:1 <math>T_p</math>=60°C</b>	<b>Ratio molar 6:1 <math>T_p</math>=64°C</b>	<b>Ratio molar 6:1 <math>T_p</math>=40°C</b>
Tiempo de reacción (s)	471,3	383,8	1507
Conversión Triglicéridos (%)	89,22	89,79	85,85
Conversión de Metilésteres (%)	84,512	85,07	81,34

Como se observa en los resultados un incremento de temperatura mejora el rendimiento del proceso al modificar las constantes cinéticas. La mejora del rendimiento, sin embargo, es escasa entre 60°C y 64°C, y es aconsejable no ajustarse tanto al límite del metanol porque su destilación mermaría la concentración en los reactivos ralentizando el proceso. Sí que se observa sin embargo una variación significativa en el tiempo de reacción, sobre todo si la diferencia de temperatura es notable, como si operamos a 40°C. El proceso se hace bastante más lento y la conversión se reduce a un ritmo aproximado de un 1% cada 6°C, aunque también hay que mencionar que la diferencia en el balance de masa se hace únicamente un gramo. Como se ha comentado con el exceso de metanol, numerosos estudios vuelcan sus fuerzas en investigar la transesterificación en condiciones supercríticas, en este caso, de temperatura y presión.

### Modificación de las constantes cinéticas

Por último se analizan las diferencias al variar las constantes cinéticas. Las de Marchetti [23] están tomadas del estudio de Nouredini et Al (1997), y son muy parecidas, pues también son para la transesterificación del aceite de soja a 50°C. Las de Leevijit [8] son, en cambio, para el aceite de palma a 60°C. Comentar que las constantes de reacción dependen tanto de la temperatura de proceso, como se acaba de estudiar, como de otros factores como la Energía de activación.

<b>Parámetros</b>	<b>Ratio molar 6:1 Tp=60°C k1...k6 [14]</b>	<b>Ratio molar 6:1 Tp=60°C k1...k6 [23]</b>	<b>Ratio molar 6:1 Tp=60°C k1...k6 [8]</b>
<b>Resultados</b>			
Tiempo de reacción (s)	471,3	471,3	2547
Conversión Triglicéridos (%)	89,22	89,4	100
Conversión de Metilésteres (%)	84,512	84,51	99,13

Lo más significativo es la diferencia entre las constantes cinéticas de la soja y la palma. El proceso para [8] se vuelve mucho más lento pero se completa. Esto se debe a que asumen el valor de la constante cinética  $k_2$  igual a 0. Esta suposición significa que los triglicéridos no se regeneran, y que la primera de las reacciones intermedias de la transesterificación, que mostrábamos en el apartado 7.2, es irreversible.

## ESTUDIO SOBRE LA TRANSFERENCIA DE CALOR

Para este subprograma se realizó un estudio de transferencia de calor en el tanque. Para ello hicimos uso de Incropera [2] tanto para hallar las resistencias térmicas en flujo interno y externo, como para su relación en un estado transitorio como el nuestro. A continuación se hace uso de las propiedades de la mezcla (mz) que definimos en el subprograma de propiedades para así poder sacar los parámetros necesarios de transferencia de calor, como los números adimensionales de Reynolds, Rayleigh, Nusselt y Prandtl, así como el coeficiente de convección h. El tiempo de proceso quedó definido hasta 1 hora en el primer apartado, y aunque hemos visto que antes de 10 minutos la reacción se completa, alargaremos nuestro estudio de pérdidas de calor hasta el caso de funcionamiento de reactor igual a 1 hora.

haceite para flujo interno por una pared circular

$$Ra_{hac}(Tp) := \frac{g \cdot \beta_{mz} \cdot (Tp - T_{amb}) \cdot h^3}{\nu_{mz}(Tp) \cdot \alpha_{mz}}$$

$$Nu_{Dac}(Tp) := \left[ 0.6 + \frac{0.387 Ra_{hac}(Tp)^{\frac{1}{6}}}{\left[ 1 + \left( \frac{0.559}{Pr_{aire}} \right)^{\frac{9}{16}} \right]^{\frac{8}{27}}} \right]$$

$$h_{ac}(Tp) := \frac{Nu_{Dac}(Tp) \cdot k_{ac}}{h}$$

Coef. convección del aire para flujo externo sobre cilindro haext1

$$Ra_h(Tp) := \frac{g \cdot \beta_{aire} \cdot (Tp - T_{amb}) \cdot h^3}{\nu_{aire} \cdot \alpha_{aire}}$$

$$Nu_{D1}(Tp) := \left[ 0.6 + \frac{0.387 Ra_h(Tp)^{\frac{1}{6}}}{\left[ 1 + \left( \frac{0.559}{Pr_{aire}} \right)^{\frac{9}{16}} \right]^{\frac{8}{27}}} \right]$$

$$ha_{ext}(Tp) := \frac{Nu_{D1}(Tp) \cdot k_{aire}}{h}$$

Coef. convección del aire para flujo externo sobre tapas asemejando a placa plana haext2

$$C_{ra} := \frac{1}{4} \quad n_{ra} := \frac{1}{3}$$

$$Nu_{D2}(Tp) := C_{ra} \cdot Ra_h(Tp)^{n_{ra}}$$

$$ha_{ext2}(Tp) := \frac{Nu_{D2}(Tp) \cdot k_{aire}}{h}$$

$$Nu_{D3}(Tp) := 0.27 \cdot Ra_h(Tp)^{\frac{1}{4}}$$

$$ha_{ext3}(Tp) := \frac{Nu_{D3}(Tp) \cdot k_{aire}}{h}$$

Resistencia térmica de tapas superior e inferior y del cuerpo, así como Resistencia térmica total

$$R_{tts} := \left( \frac{\text{espesor}}{k_{\text{metal}} \cdot \pi \cdot h^2} \right) + \left( \frac{1}{h_{\text{aext}2}(T_p) \cdot \pi \cdot h^2} \right)$$

$$R_{tti} := \left( \frac{1}{h_{\text{ac}}(T_p) \cdot \pi \cdot h^2} \right) + \left( \frac{\text{espesor}}{k_{\text{metal}} \cdot \pi \cdot h^2} \right) + \left( \frac{\text{espesormadera}}{k_{\text{madera}} \cdot \pi \cdot h^2} \right) + \left( \frac{1}{h_{\text{aext}3}(T_p) \cdot \pi \cdot h^2} \right)$$

$$R_{tc} := \left( \frac{1}{h_{\text{ac}}(T_p) \cdot \pi \cdot h^2} \right) + \left( \frac{\ln \left( \frac{\frac{h}{2} + \text{espesor}}{\frac{h}{2}} \right)}{k_{\text{metal}} \cdot 2 \cdot \pi \cdot h} \right) + \left( \frac{1}{h_{\text{aext}}(T_p) \cdot \pi \cdot h^2} \right)$$

$$R_{tt} := R_{tts} + R_{tti} + R_{tc}$$

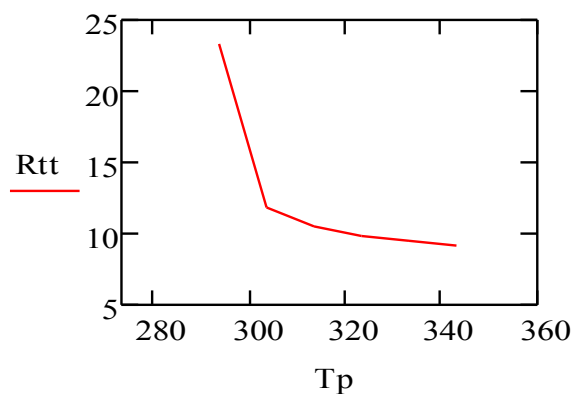


Figura 32: Resistencia térmica total para cada temperatura de calentamiento del aceite de colza

Para hallar el tiempo característico en los casos de transferencia de calor en régimen transitorio:

$$\tau_t := (\rho \cdot m_z \cdot V_p \cdot C_{pmz}) \cdot R_{tt}$$

$$\tau := \text{gmean}(\tau_t) = 7.838 \times 10^5 \text{ s}$$

$$T_{p2}(t_p) := T_{\text{amb}} + (T_i(T_{\text{lim}}) - T_{\text{amb}}) e^{\left( \frac{-t_p}{\tau} \right)}$$

$$T_{\text{finalp}} := T_{p2}(3600\text{s}) = 331.275 \text{ K}$$

El tiempo característico es muchísimo mayor que el tiempo de reacción, lo que significa que la temperatura en el tanque no va a decaer considerablemente durante el proceso. Sobre las pérdidas de calor por transferencia de calor tenemos la siguiente ecuación:

$$Q_p := (\rho_{mz} \cdot V_p \cdot C_{pmz})(T_i(T_{lim}) - T_{amb}) \left( 1 - \exp\left(\frac{-tp}{\tau}\right) \right) = \begin{pmatrix} 0 \\ 231.624 \\ 463.23 \\ 1.852 \times 10^3 \\ 3.704 \times 10^3 \\ 1.387 \times 10^4 \end{pmatrix} \text{ J}$$

La temperatura, como hemos comentado, decaerá muy poco durante el tiempo de proceso como se observará en la figura 33, debido principalmente a que la convección con el exterior, al estar normalmente en una sala aislada o en una nave con condiciones de estabilidad de temperatura y corrientes de aire, es muy baja. No es necesario por tanto, iterar de nuevo para mejorar los resultados ni pensar en tener que ajustar un aislante térmico al reactor pues la temperatura no baja lo suficiente como para hacer peligrar el proceso.

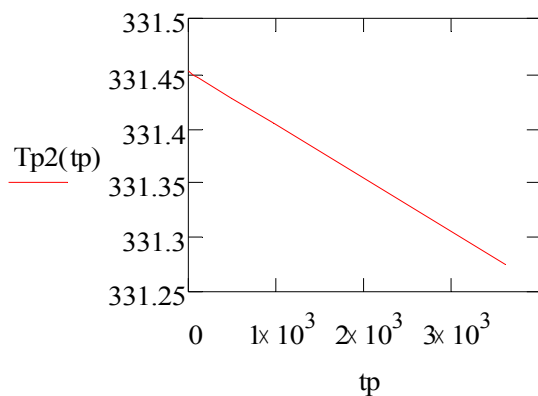


Figura 33: Temperatura de la reacción durante el proceso de transesterificación

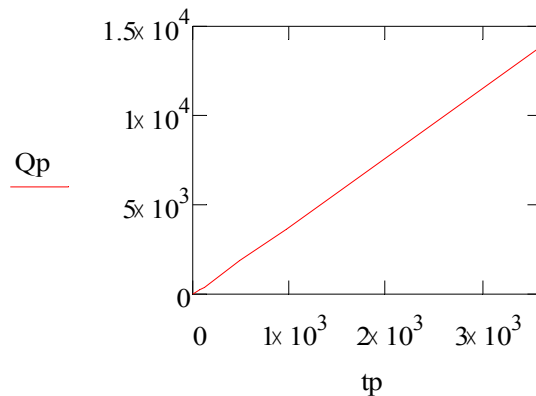


Figura 34: Pérdida de energía por transferencia de calor desde el reactor



## AGITADOR ELÉCTRICO

Como ya hemos comentado, uno de los factores que también intervienen en la reacción, es el nivel de agitación en el tanque. A continuación se resumen las necesidades respecto a nuestro agitador eléctrico:

Agitación de al menos 180 r.p.m

2 paletas planas con una inclinación de 45°

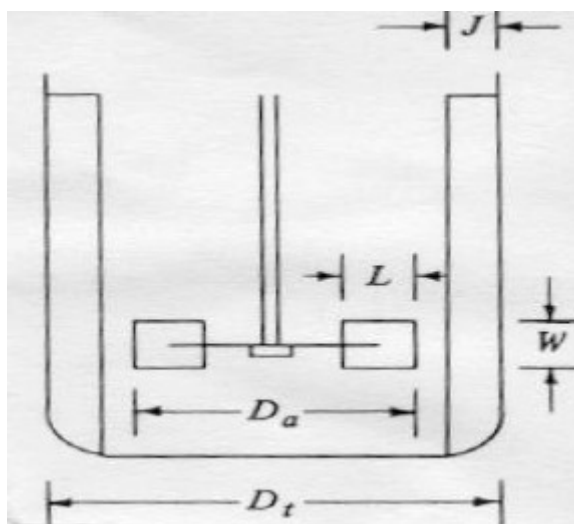
Acero Inoxidable

Tamaño adaptado al espacio del reactor (Diámetro de 30 cm)

Para conocer la potencia necesaria del agitador eléctrico se recurre a un análisis dimensional y los valores de las referencia [15]. La potencia necesaria de un agitador eléctrico en un sistema de mezclado de líquidos se determina por su velocidad de rotación, la configuración del mezclador y las propiedades físicas de la mezcla. Por medio de un análisis dimensional se pueden relacionar estos parámetros a la potencia requerida ya que el Número de Potencia es función de los números adimensionales de Reynols y de Froude y de variables físicas y dinámicas.

$$N_p = f(N_{re}, N_{fr})$$

Se relacionan por medio de gráficas que dependerán de las características geométricas del agitador y de si están presentes o no las placas deflectoras.



*Figura 35: Representación de las características geométricas de un agitador eléctrico de 2 palas.*

Características del tanque e impulsor (Para tablas de correlaciones de potencia):

La longitud total de las paletas ( $D_a$ ) será el 80% del diámetro del tanque ( $D_t$ )

La anchura ( $W$ ) será 1/10 de la longitud del tanque ( $D_t$ )

Sin placas deflectoras

$$n := \begin{pmatrix} 100 \\ 200 \\ 300 \\ 400 \\ 500 \end{pmatrix} \text{ rpm} \quad \begin{array}{l} Da := 0.8 \cdot h \\ \omega := 2 \cdot \pi \cdot n \\ v_{\text{pared}} := \omega \cdot h \end{array} \quad Lr := \frac{Da}{2} \quad Nfr := \frac{h \cdot n^2}{g} = \begin{pmatrix} 3.62 \\ 14.48 \\ 32.58 \\ 57.92 \\ 90.5 \end{pmatrix}$$

Reynolds (Condiciones favorables: mezcla, temperatura inicial, final pala)

$$N_{\text{ref}} := \frac{Da \cdot \left[ \frac{v_{\text{pared}}}{h} \right]}{v_{\text{mz}}(T_{\text{lim}})}$$

Reynolds (Condiciones desfavorables: Glicerina, inicio de la pala)

$$N_{\text{red}} := \frac{(Da - Lr) \cdot \left[ \frac{v_{\text{pared}}}{h} \right]}{v_{\text{gl}}(T_{\text{finalp}})}$$

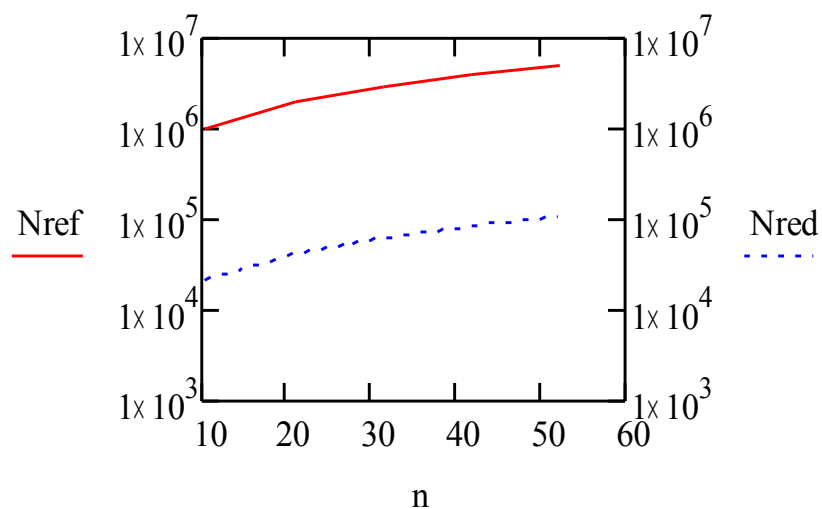


Figura 36: Números de Reynolds en el reactor para condiciones favorables ( $N_{\text{ref}}$ ) y desfavorables ( $N_{\text{red}}$ )

Es importante que el número de Reynolds, incluso en las condiciones más desfavorables siempre se encuentre en el rango turbulento, pues así se favorece la mezcla de los componentes en el reactor. Además, para régimen laminar la potencia necesaria para mover el fluido incrementaría de manera notable.

Agitador seleccionado 2 paletas planas inclinadas 45°

$$w := \left( \frac{1}{10} \right) Da \quad \text{Ancho de los deflectores del tanque}$$

$$\gamma := 41 \quad \alpha := -1 \quad \beta := 0$$

Parámetros agitador comercial tomados como ejemplo para un tanque genérico.

$$Np := \gamma \cdot (Nred)^\alpha \cdot (Nfr)^\beta$$

$$Pot := Np \cdot h^5 \cdot n^3 \cdot \rho m z = \begin{pmatrix} 14.522 \\ 116.177 \\ 392.098 \\ 929.417 \\ 1.815 \times 10^3 \end{pmatrix} W \quad ]$$

Los factores obtenidos no son para nuestro caso, por lo que [6] establece un factor de corrección al perder la semejanza geométrica.

$$Kp := \left( \frac{\frac{Da}{Lr} + \frac{\frac{h}{2}}{Lr}}{3 \cdot 3.3} \right)^{\frac{1}{2}} = 0.573$$

La ecuación que relaciona la potencia del sistema con su semejante no será mayor de 1KW, lo cual es perfecto para un sistema de nuestras características. además se puede ver la relación entre la potencia y la velocidad de agitación en la figura 37 por si queremos variar el nivel de agitación de cara a mejorar nuestro proceso.

$$Pc := Kp \cdot Pot = \begin{pmatrix} 8.321 \\ 66.565 \\ 224.656 \\ 532.519 \\ 1.04 \times 10^3 \end{pmatrix} W \quad ]$$

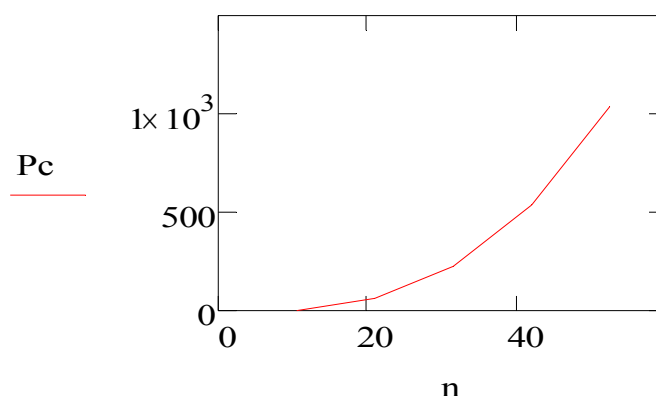


Figura 37: Potencia requerida [en Watios] por nivel de agitación

## EQUIPO DE CALENTAMIENTO

El calentamiento del aceite en el reactor se realiza, como hemos comentado, mediante una resistencia de inmersión. Para definir la potencia que necesitamos primero tenemos que conocer la cantidad de energía que se tienen que emplear para elevar la temperatura del aceite hasta la temperatura de proceso y luego conocer en cuánto tiempo queremos que esto se efectúe

$$E_g := M_a \cdot C_{pac} \cdot (T_{lim} - T_{amb}) = 1.85 \times 10^6 \text{ J} \blacksquare$$

En la parte del estudio cinético se establecen 10 minutos de reacción; por lo que tomaremos este tiempo también para calentar el aceite

$$t_{calentamiento} := 600 \text{ s}$$

$$W_n := \frac{E_g}{t_{calentamiento}} = 3.083 \times 10^3 \text{ W} \blacksquare$$

Se necesitará entonces, una resistencia de inmersión con una potencia de 3.083 KW.

### 9.3 Coste económico del proceso y presupuesto del reactor

Por último se realizó un estudio económico del proceso atendiendo a las necesidades de materias primas y electricidad para el proceso, se obvia la venta de la glicerina pero también la destilación del metanol, que según se lleve a cabo, utilizando o no el calor residual, trae consigo diferentes necesidades energéticas.

Materias primas por lote	Cantidad	Precio
Cantidad de aceite de colza (Va)	21,97 L/lote	0,65 €/L
Metanol Marca Alaba 25€/25litros	4,67 L/lote	1 €/L
KOH 32€/5litros	0,22 L/lote	6,4 €/L
Electricidad KW (1KW por 10 min debido al agitador eléctrico + 3.083 KW por 10 min de la resistencia)	0,68KWh/lote	0,093€/KWh
Total		20.42 €/lote

Como estudiamos, el lote da como producto 16.82 kilogramos de biodiesel, que son, utilizando la densidad de los metil ésteres, 19.11litros de biodiesel. El precio por litro de biocombustible con nuestro reactor, sin contar amortización del equipo ni empleo de mano de obra, para un ratio molar de metanol 6:1 será:

Precio biodiésel: 1,068 €/litro biodiésel

En cuanto a la adquisición de los equipos necesarios presentamos el siguiente presupuesto:

Elementos del reactor de transesterificación	Precio
Bidón acero laminado en frío de 1º Calidad	73,68 €
Termómetro profesional termopar de bolsillo KEY Marca HANNA INSTRUMENTS Sonda HI 98517 para líquidos, aire y penetración de semisólidos. Acero Inox AISI 316 resistente a efectos dañinos y sust.químicas Rango -40°C hasta 550°C	95,12 €
Resistencia de inmersión Marca BASCAN Calefactor para instalaciones de fuel-oil con copa hermética Ref. 201604 Potencia 4500 KW Altura: 130mm Diámetro: 175mm	121,71€
Agitador eléctrico 4 palas inclinadas Velocidad hasta 1400 r.p.m Acero Inox AISI 316	95,08€
Válvula de mariposa Marca ITALSAN Diámetro nominal 40mm Cuerpo de fundición y mariposa de acero inoxidable AISI 316	44,65 €
Total	430,24 €

Este presupuesto no tiene en cuenta los costes de diseño y montaje del reactor, ni beneficio ni impuestos que se incluirían. En cuanto a los elementos auxiliares, el tanque de metóxido es sencillo encontrar un recipiente de acero inoxidable de 5 litros, siempre teniendo en cuenta la peligrosidad del componente. Por último, el tanque de decantación no es más que un gran recipiente por debajo del reactor donde poder dejar a los productos que se separen por densidad.

## 9.4 Análisis de resultados

Los resultados obtenidos son altamente satisfactorios, y concuerdan a la perfección con los estudios revisados, por ejemplo, con [18]. Al minuto de reacción la conversión de triglicéridos ya ha alcanzado un 80%. La única diferencia visible la encontramos en que la concentración de triglicéridos, diglicéridos y monoglicéridos no llega a 0, y la reacción se estabiliza antes del 85%, cuando los estudios empíricos comentan que la reacción llega a unos niveles de conversión entre el 93% y el 98%. Estos valores se consiguen incrementando la relación molar por encima de 6 como pudimos corroborar. De todas formas, el modelo cinético, por medio de las constantes, no tiene en cuenta exactamente cuál es el nivel de agitación, que consigue que los distintos elementos se vayan encontrando y se facilite la reacción química. La diferencia de utilizar constantes cinéticas relativas al aceite de soja no sabemos hasta qué punto puede suponer una diferencia aunque sean aceites parecidos, por lo que se observó comparando los resultados para constantes cinéticas de soja y de aceite de palma, por lo que se recomienda de cara a futuros estudios se investigarse estas constantes cinéticas para el aceite de colza y obtener resultados aún más precisos.

En cuanto al factor económico el costo de producción se sitúa en torno a 1 euro, aunque habría que añadirle costes de transporte, mano de obra e impuestos. Además, tendríamos que comentar que el costo es muy variable debido a los cambios en el precio de los reactivos, sobre todo el aceite de colza, y según los proveedores de que dispongamos.

Por otra parte estamos bastante satisfechos con el ajustado precio de nuestro reactor, aunque no incluya los elementos auxiliares. Hemos encontrado reactores de características similares a las nuestras y sus precios se sitúan por encima de 600 euros, normalmente entre 1000 o 1500 euros.

Como dijimos este reactor estaría destinado a zonas rurales. Resultaría ideal para una cooperativa disponer de una decena de éstos reactores para alimentar su maquinaria agrícola. Una parcela de cultivo energético en sus tierras más improductivas les daría suministro suficiente para la actividad agrícola de los cultivos alimentarios. Así la zona se autoabastecería de combustible. Si además se desarrolla un sistema de recogida y tratamiento de aceites usados por las casas y restaurantes, el costo de producción de biodiesel se rebajaría hasta la mitad. Creemos que nuestro reactor se acopla perfectamente a este sistema. Las producciones a gran escala, con transesterificación continua, creemos que entran en conflicto de manera frontal con los intereses alimentarios de la población. Queremos combustibles para producir comida, no comida para producir combustibles, sentencia que desarrollaremos en el apartado 11.4.



# CAPÍTULO III: APLICACIONES E IMPACTO AMBIENTAL

## 10. APLICACIONES

### 7.1 Motores de combustión interna

Pretendemos en este primer apartado de la tercera fase hacer una comparativa entre el biodiesel o los ésteres metílicos y el diésel tradicional a nivel de prestaciones y rendimiento mecánico. El objetivo es poder estudiar las similitudes y diferencias entre ambos y luego las ventajas e inconvenientes del biocarburante frente al combustible de origen fósil tradicional.

El biodiesel se rebela como el sustitutivo perfecto del diésel tradicional y su utilización también se lleva a cabo en motores de inyección tipo Diesel. De hecho, los primeros automóviles funcionaron con aceites vegetales hasta que la llegada del “oro negro” a principios del siglo pasado relegó a un segundo plano a los primeros. Ahora, con el continuo crecimiento del precio del barril de petróleo y sus subproductos refinados como los carburantes, se piensa en volver a modificar el combustible.

Datos comparativos entre el biodiesel y el gasóleo petrolífero:

Datos físico-químicos	Biodiesel	Gasoil
Composición combustible	Ester Metílico de ác.grasos	Hidrocarburo C10-C21
PCI Kcal/kg	9.500	10.800
Viscosidad cinemática en cPs (a 40 ° C)	3,5 a 5	3 a 4,5
Peso específico grs/cm <sup>3</sup>	0,875	0,850 - 0,900
Azufre %	0	0,2
Punto de ebullición ° C	190-340	180-335
Punto de inflamación ° C	120-170	60-80
Punto de escurrimiento ° C	-15 a + 16	-35 a -15
Número de cetanos	48 a 60	46
Aire/comb.p/p	13,8	15

Durante la revisión bibliográfica se encontraron en medios digitales innumerables referencias a ventajas e inconvenientes del uso del biodiesel en motores de combustión interna. Ante semejante volumen de información, mucha de ella sin referenciar, nos centramos en hacer un análisis del estudio de Agudelo [17], en la que se revisan los principales estudios de los más importantes investigadores sobre la materia de manera clara y concisa. Los resultados de estos diversos estudios se basan en pruebas tanto estacionarias (en banco de ensayos de motor) como en ruta o en banco de chasis dinamométrico. A continuación se resumen aquellas características contrastadas por [17] y la mayoría de autores, entre ellos Camps y Marcos en Los biocombustibles [5].

### Principales ventajas mecánicas

- El biodiesel o éster metílico por su propia naturaleza tiene unas excelentes propiedades lubricantes, por lo que no aumenta el desgaste del motor, siendo el desempeño de éste muy similar. Además produce una combustión más completa con menor compresión, lo que disminuye el ruido característico de los motores Diesel
- Mejor capacidad solvente que el diesel, por lo cual los residuos existentes son disueltos y enviados por la línea de combustible
- No existe registro de que se produzcan mayores depósitos de combustión ni tampoco de que se degrade el arranque en frío, salvo en invierno, pese a la mayor viscosidad de los metil ésteres.
- Mayor índice de cetano, lo que compensa en una pequeña parte la menor capacidad energética (aproximadamente un 10% menos)

A éstas se unen otro tipo de ventajas relativas al uso del biodiesel, entre ellas, la facilidad para transportarlo debido a la biodegradabilidad de los metil ésteres, ya que, en caso de un accidente por derrame, en 21 días se degrada el 98,3 % de la masa vertida, frente al gasoil que es altamente contaminante. Además, su punto de inflamación es de 150 ° C, frente a los 64°C del combustible gasóleo, por lo tanto, mucho más seguro.

## Principales inconvenientes mecánicos

- Debido a que el biodiesel libera una menor cantidad de energía en la combustión (aproximadamente 10%), el consumo de carburante se ve incrementado y la potencia del vehículo reducida (aproximadamente un 5%).
- La calidad del arranque en frío se degrada, puesto que la densidad y la viscosidad del biodiesel es mayor.
- Precisamente ser biodegradable le aporta una baja estabilidad hidrolítica y oxidativa (dificultad en almacenamientos prolongados).
- Corrosión de los componentes de goma y caucho.
- Impurezas y trazas de glicerol, ácidos grasos libres, etc. traen consecuencias negativas para el motor en caso de que la calidad del biodiesel no cumpla con los requisitos.

Otro de los problemas, no tanto mecánico como de la misma industria del automóvil, es que actualmente, como reconoce el *Institute for Prospective Technological Studies de la Comisión Europea*, este combustible no es reconocido como una alternativa por la mayoría de constructores y por tanto los motores no han sido optimizados para su uso y no se puede utilizar biodiesel en sus motores. Las modificaciones cuestan aproximadamente de 1.500 a 6.000 euros, dependiendo del tipo de motor, taller, etc. y constituyen, como tal, un coste extra importante para el propietario del vehículo (algunos talleres ofrecen un kit para automontaje y un curso de instalación a un precio sensiblemente inferior). En la producción industrial a gran escala el coste debería ser sólo ligeramente superior al de un motor diesel normal, debido a la necesidad de un equipo de precalentamiento para el combustible.

## 7.2 Generación eléctrica

Uno de las aplicaciones usuales de los combustibles fósiles es su combustión en centrales térmicas para la producción de energía eléctrica. Las centrales térmicas son importantes porque son capaces de abastecer la demanda energética imprevista y de adaptarse rápidamente a los cambios en la red. En cambio, las energías renovables abastecen según los ciclos de la naturaleza, muchos de ellos sumamente variables, como el viento o el sol, por lo que siguen siendo necesarias este tipo de centrales de cara a satisfacer los picos de demanda y las variables en la red energética. De este modo, no resultaría extraño pensar que los biocombustibles pudieran desempeñar el papel de los combustibles fósiles, reemplazándolos en la generación eléctrica. El siguiente estudio hace referencia al modelo proporcionado por el fabricante ASSIA,S.L al proyecto [33] para la cogeneración para un mes de electricidad con biodiesel. Los datos han sido adaptados a las condiciones actuales y a nuestro biocombustible.

Total horas al mes	720 horas
Número de horas al mes de mantenimiento	8
Producción efectiva al mes	712 horas
Amortización de la inversión	2.750 €
Mantenimiento	720 €
Consumo de biodiesel	313.280 litros
Precio biodiesel contando a 0,52€/l	162.905 €
Imprevistos	500 €
TOTAL GASTOS MENSUALES	166.875 €/mes
Producción eléctrica mensual: 313.280l PCI (metil ésteres de colza) = 33,1 MJ/l Rendimiento usual de una central térmica = 30%	2880 MW
Valor bruto por venta de la electricidad producida: 2880MW x 92,83 €/MW. (Iberdrola Abril 2008)	266.486,4 €/mes
Margen bruto mensual:	99.611,4 €

Esta cifra no tiene en cuenta ni los salarios y otros gastos administrativos relacionados, así mismo, tampoco valora los posibles costos de la compañía en cuanto a transporte de mercancías, prestación de servicios, impuestos y otros factores económicos.

# 11. ESTUDIO DE IMPACTO AMBIENTAL

## 11.1 Introducción

Se define Impacto Ambiental (IA), según la organización internacional UNESCO, como la alteración, modificación o cambio en el ambiente, o en alguno de sus componentes de cierta magnitud y complejidad originado o producido por los efectos de la acción o actividad humana. Esta acción puede ser un proyecto de ingeniería, un programa, un plan, o una disposición administrativo-jurídica con implicaciones ambientales. Debe quedar explícito, sin embargo, que el término impacto no implica negatividad, ya que éste puede ser tanto positivo como negativo.

El Impacto Ambiental (IA) se mide mediante una Evaluación de Impacto Ambiental (EIA), que tiene más un carácter administrativo. En ingeniería suele llevarse a cabo un Estudio Técnico de Impacto Ambiental (EsIA), que es un estudio de carácter interdisciplinar, que incorporado en el procedimiento del EIA, está destinado a predecir, identificar, valorar y corregir, las consecuencias o efectos ambientales que determinadas acciones pueden causar sobre la calidad de vida del hombre y su entorno. Se trata de presentar la realidad objetiva, para conocer en qué medida repercutirá sobre el entorno la puesta en marcha de un proyecto, obra o actividad y con ello, la magnitud de la presión que dicho entorno deberá soportar.

La extrapolación de éstas definiciones se llevarán a cabo sobre el ciclo de vida del biodiesel que se muestra de forma genérica en la figura 38.

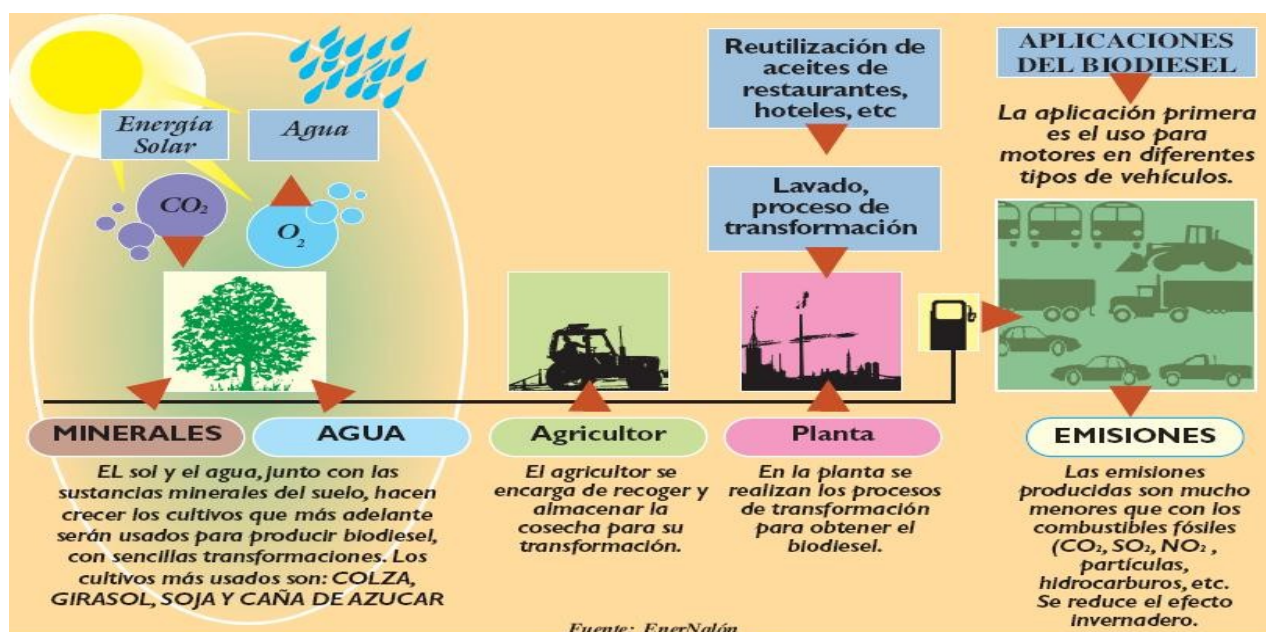


Figura 38: Ciclo de vida del biodiesel desde el punto de vista medioambiental.

Ya hemos presentado el entorno. Los principales agentes involucrados son el biodiesel puro proveniente de aceites vegetales nuevos (BD100A1) y el diésel tradicional. La realización de éste estudio se enfoca hacia tres líneas de trabajo:

- Ciclo del carbono: Se estudiará, de forma breve y clara, la variación de las emisiones provocada por la sustitución del diésel por el biodiesel.
- Balance energético global: Se estudiará el balance entre la energía necesaria para la obtención del producto, incluyendo la energía fósil utilizada, y la energía que se aprovecha del biodiesel.
- Problemática del uso de cultivos alimentarios como biocarburantes: Al pertenecer los aceites vegetales a los cultivos alimentarios se podría decir que supone un dilema ético ya que su uso puede provocar un desabastecimiento de la demanda alimentaria, más cuando gran parte del planeta pasa hambre en la actualidad. Se estudiará la repercusión del incremento de los cultivos energéticos en el planeta y se debatirá sobre ventajas, inconvenientes, soluciones y perspectivas.



## 11.2 Ciclo del carbono

El ciclo del carbono se define como la sucesión de transformaciones que sufre el carbono a lo largo del tiempo, y constituye, probablemente, el más importante de los ciclos biogeoquímicos de la tierra ya que afecta directamente a la atmósfera, a la hidrosfera y a la biosfera, además de ser el principal regulador del clima. Se puede ver gráficamente en la figura 39.

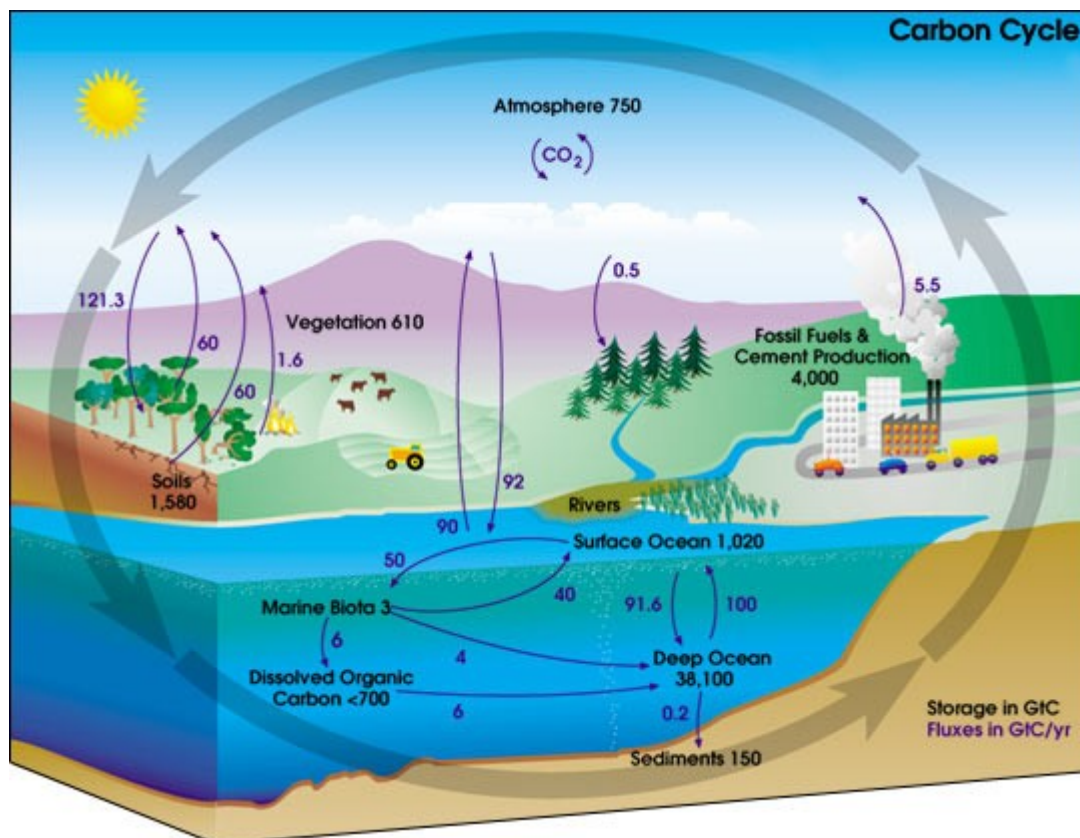


Figura 39: Ciclo del carbono

En él se pueden distinguir dos ciclos:

- Ciclo biológico: La fotosíntesis ya sea a través del fitoplancton o de la masa vegetal.
- Ciclo biogeoquímico: Regula la transferencia de carbono entre la atmósfera y la litosfera (océanos y suelo). La facilidad de disolución del carbono en agua da lugar a la consiguiente generación de ácido carbónico. Éste compuesto es fundamental para la generación de tejidos de algunos seres vivos, la formación de estructuras carbonadas como las conchas o los tejidos corálicos. La sedimentación de éstos en compartimentos estancos durante largos periodos de tiempo conlleva la transformación de los mismos en depósitos de carbón, petróleo y gas natural.



Para realizar el ciclo del carbono del biodiesel compararemos la absorción de CO<sub>2</sub> de los cultivos necesarios para 1 litro de biodiesel y la emisión que se realiza, no sólo en la combustión del mismo, sino en todo el proceso por litro de biocombustible. Resumiendo, los aspectos en que vamos a profundizar para luego comparar son los siguientes:

➤ Absorción de carbono en el ciclo de vida de la planta

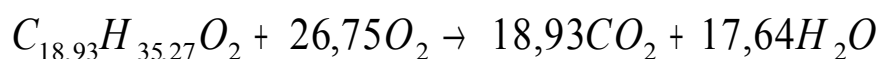
Se siguió un estudio del “*Institut francais des huiles vegetales pures*”. En él se presentan los cálculos básicos referentes a la absorción de la colza. Los valores, como el del rendimiento de la colza, se han adaptado a nuestro estudio a través de las referencias Camps [5] y el CIEMAT [7]. Notar que se ha supuesto que se obtiene un 1 litro de biodiesel por cada litro de aceite vegetal, por lo que no se ha aplicado un factor para equipararlos.

CO <sub>2</sub> captado por la colza	6.290 kgCO <sub>2</sub> /ha colza
Rendimiento de la colza (media europea)	2.670 kg/ha colza
Rendimiento de la conversión de aceite	315 kg aceite/ha colza
CO <sub>2</sub> captado por kg de colza	7,87 kgCO <sub>2</sub> /kg aceite

Estos resultados son significativos, pues quieren decir, que aunque nosotros siempre queremos aumentar la productividad, el incremento de ésta conlleva menor área de captación de CO<sub>2</sub>, y éste hecho es algo que no se suele tener en cuenta.

### ➤ Emisiones

Continuando con el estudio anterior, partimos, para hallar el nivel de emisiones, de la combustión del biocarburante (metil ésteres de aceite de colza). La fórmula química de los metil ésteres procedentes del aceite de colza y su proceso de combustión se muestran a continuación:



Aplicando conocimiento básicos de ingeniería química se obtiene que para un mol de metil éster obtenemos 18,93 moles de CO<sub>2</sub>. Como el peso molecular del metil éster es 294,43 mol/kg y el del CO<sub>2</sub> es 44mol/kg pues tenemos que se generan 2,8272kg de CO<sub>2</sub> por Kg de metil éster.

CO <sub>2</sub> liberado en la combustión	2,8272 kgCO <sub>2</sub> /kg BD
CO <sub>2</sub> generado por los procesos del cultivo de la colza	1,57 kgCO <sub>2</sub> /kg aceite
CO <sub>2</sub> generado por el proceso de transesterificación	0,15 kgCO <sub>2</sub> /kg aceite
CO <sub>2</sub> generado por los procesos de transporte	0,06 kgCO <sub>2</sub> /kg colza
Total CO <sub>2</sub> liberado por kg de BD	4,6 kgCO <sub>2</sub> /kg colza

### **CO<sub>2</sub> generado: - 3.26 kgCO<sub>2</sub>/kg aceite**

Esto significa que, incluso para los altos rendimientos del cultivo de la colza que se están registrando hoy en día, el ciclo del biodiesel contribuye a la eliminación de CO<sub>2</sub> a la atmósfera. De todas maneras, también es importante comparar el biodiesel con el diésel, y ver cómo es la relación entre las emisiones del diésel tradicional y el biodiesel procedentes de aceites nuevos (BD100A1). Hickman, (Hickman, 1999), estima la emisión del gasóleo en 3,2 kg CO<sub>2</sub>/kg oil, por lo que la diferencia en emisión de CO<sub>2</sub> entre el uso de biodiesel y diésel, para la productividad europea, será 6,46 kg CO<sub>2</sub>/Kg aceite.

Sólo refiriéndonos a la combustión de ambos carburantes en vehículos de combustión interna tenemos la siguiente comparación contrastando los datos de la Unión Europea [36] con los estudios de Camps [5] y Larosa [24].

Emisiones	BD100A1 (Kg/100km)	Gasóleo (Kg/100km)	Diferencia entre BD100A1 y Gasóleo	Camps [5] 2002	Larosa [24] 2001
CO	0,37	0,46	- 19.56 %	- [5-65]%	- [10-50]%
HC	0,03	0,04	- 25 %	- [30-68]%	- [10-50]%
NO <sub>x</sub>	2,73	3,64	- 25 %	± [5]%	± [5-10]%
Partículas	0,62	1,85	- 58.1 %	- [40-60]%	- [40-60]%
CO <sub>2</sub>	0,87	4,67	- 80 %	- 100 %	- 100 %
SO <sub>2</sub>	0	1,62	- 100 %	- 100%	- 100 %
Aldehídos	-	-	-	-13%	-13%

Campos y Larosa, además, señalan que se reducen las emisiones de hidrocarburos policíclicos aromáticos (PAHs), y en particular, Larosa aporta datos sobre los siguientes derivados de comprobada acción cancerígena: Fenantrén -97%; Benzo(a)fluorantren -56%; Benzopirenos -71%. La reducción en la emisión de compuestos aromáticos y aldehídos es muy importante porque supone que el contacto con los metil ésteres no es tan dañino para la salud de las personas, por ejemplo, cuando lo inhalamos ya no entran a formar parte de nuestra respiración los famosos hidrocarburos aromáticos, ese agradable olor a carburante fósil que es potencialmente cancerígeno. Ahora notamos un leve olor a aceite y a fritura que no resulta molesto. Comentar también que otros estudios como [25] señalan que el Nox se incrementa hasta un 10% para biodiesel puro respecto a las emisiones del diésel normal.

### 11.3 Balance energético global

Un balance energético es una comparación entre los flujos energéticos de entrada y de salida de un proceso. Se pueden aplicar balances energéticos a cualquier proceso existente, por ejemplo, un balance energético sobre la energía que consume y la que gasta el cuerpo humano, o sobre la que recibe un panel solar para calentamiento de agua caliente sanitaria y la que se transmite al agua de la ducha. Simplemente se trata de analizar los caudales de energía a lo largo del proceso y comparar la energía final con la inicial, para así poder ver el rendimiento energético del proceso.

En nuestro caso, el balance energético del biodiesel, se define como la diferencia entre la energía que produce 1kg. de biodiesel y la energía necesaria para la producción del mismo, desde la fase agrícola hasta la fase industrial, pasando por el transporte del aceite. El balance que presentamos se realizó utilizando como referencia a [7], estudio presentado por el Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT) en 2006, donde se indaga de una forma exhaustiva la contribución de todos los agentes que intervienen en el ciclo de vida del biodiesel, desde el cultivo y extracción de las semillas hasta su combustión, pasando por un balance energético del proceso de transesterificación, sumamente interesante y no abordado en nuestro estudio, de carácter más generalista. Como ya hemos comentado el trabajo del CIEMAT es un estudio consistente y sumamente detallado por lo que nos guiamos por él para clasificar las etapas y los consumos energéticos en éstas durante el ciclo de vida del biodiesel. Sólo se modificaron algunas referencias sobre las propiedades de la colza para ajustarla a los datos de nuestro estudio.

<b>Consumo en el proceso de cultivo</b>	
Energía en las materias primas (MJ/kg)	9,37
Energía fósil utilizada en la extracción de los aceites (MJ/Kg) Hexano y energías de proceso (Electricidad, gas natural, diesel,...)	7,71
Uso de energía primaria total en la extracción (MJ/kg)	18,71
Energía fósil utilizada en el transporte de la colza (MJ/kg)	0,55
<b>Consumo en el proceso de conversión del aceite</b>	
Energía primaria en las materias primas (MJ/kg)	0,22
de la cual, fósil (MJ/kg)	0,22
Energía primaria de proceso (MJ/kg)	1,28
Energía fósil (Electricidad y Gas natural proc. fósil) (MJ/kg)	2,37
<b>Consumo en la transesterificación</b>	

Energía primaria en las materias primas (MJ/kg)	5,18
de la cual, fósil (MJ/kg)	5,17
Energía primaria neta de proceso (MJ/kg)	5,25
de la cual, fósil (MJ/kg)	5,15
Energía primaria en las materias primas (MJ/kg)	10.33

Energía primaria utilizada para la producción de biodiesel de aceites vegetales crudos a partir de aceite de colza nacional crudo (MJ/kg)	33,46
---	-------

Energía primaria necesaria para la producción de diesel (MJ/kg oil)	44.32
---	-------

<b>Producción</b>	
Densidad (kg/l)	0,88
Energía en el biodiésel (MJ/l)	33,1
Energía en el combustible (MJ/kg)	37,191

<b>Balance para BD100A1</b>	
Ratio de energía fósil (MJcombustible/MJenergíafósil)	1,75
Balance Energético (MJcombustible/MJenergíaprimaria)	1,12

Los resultados difieren ligeramente de los finales que presenta el CIEMAT, por la simple consecuencia de que ellos asignan un valor base o coeficiente que modifica éstos valores. Concluir que cada estudio da diferentes ratios de energía fósil, y diferentes balances globales energéticos, pero la mayoría establecen el criterio de un balance positivo de entre un 40% y un 60%, de todas maneras, creemos habernos aproximado lo suficiente tomando como referencia a [7], que consideramos es el más detallado que hemos encontrado en la revisión bibliográfica.

Como conclusión podemos deducir que el balance energético del ciclo de vida del biodiésel es positivo, sobre todo, se observan grandes diferencias si se compara con el ciclo de vida del gasóleo. Por lo tanto la sustitución del diesel tradicional por el biodiésel es mucho más eficiente en términos energéticos. Sin embargo, hay que remarcar que el hecho de que un proceso tenga un balance energético positivo no quiere decir que sea beneficioso para el medio ambiente, éste aspecto es importante subrayarlo, puesto que muchísimos más factores influyen. Por ejemplo, una central nuclear puede tener un balance energético claramente positivo pero no se habla de los residuos generados en el proceso. En cambio, procesos con balances energéticos negativos podrían ser viables si la procedencia de las energías que requieren sus procesos son renovables, de ahí la importancia de incluir en el análisis el ratio fósil.

## 11.4 Cultivos energéticos

Este apartado, no siendo uno de los más relevantes de cara a nuestro estudio, es sin embargo, la piedra sobre la que, quiera o no, se apoyan todos nuestros esfuerzos. Se podrá construir cualquier máquina o realizar cualquier estudio científico, pero estarán desprovistos de sentido si no enlazan con las actividades humanas. Particularmente creo en la curiosidad como motor inmóvil, pero creo aún más en las necesidades humanas. Actualmente existe un fuerte debate sobre la conveniencia del desarrollo de los cultivos energéticos y queremos, mediante este apartado, aportar un poco luz sobre las intrincadas implicaciones entre éstos y los tejidos socioeconómicos.

El mundo, nuestro mundo, el que hemos construido, está en crisis. Y está en crisis, no porque lo hayamos construido gracias al petróleo, sino porque lo hemos diseñado de tal manera que éste sea también su combustible. El progresivo agotamiento de éste se ha visto acelerado por la aparición de economías emergentes como China o La India, que han disparado el consumo con sus industrias, al igual que el asentamiento de una cada vez mayor clase media en América del Sur. El barril de petróleo ya ha sobrepasado el valor significativo de 100 dólares el barril. Huelgas y crisis se suceden en todos los países del mundo, flotas pesqueras quedan amarradas por el coste de oportunidad, quiebras y recesiones son noticias en los periódicos, colas enormes en las gasolineras nos recuerdan imágenes de 1973. Incluso echando la vista atrás desconocemos cómo vamos a enfrentarnos a este desafío. Si la estructura que hemos creado cede y no podemos repararla con los medios usuales, inventemos nuevas herramientas, construyamos el mundo otra vez, la imaginación del hombre es infinita. Aquí entra en escena el biodiesel. Expondremos las ventajas y desventajas más significativas que se proponen y son más argumentadas por defensores y detractores respectivamente.

### ¿Por qué cultivos energéticos?

- Porque son renovables y reducen las emisiones de CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub> y otros gases de efecto invernadero (GEI) y así mitigan el calentamiento global.
- Porque son la manera más rápida de sustituir el actual sistema energético, pues son sustitutivos casi perfectos de los combustibles de origen fósil. Además, mientras éstos se extinguen, rebajan la presión sobre los yacimientos de petróleo, gas natural y carbón, alargando las reservas y permitiendo que éstas se utilicen para realizar el cambio más progresivamente. En cuanto a su viabilidad económica, en medio de la actual crisis, sus precios son menores que el de los combustibles fósiles.
- Muchas de las energías renovables no pueden, por el momento, sustituir algunas de las funciones que actualmente acaparan los combustibles fósiles. A diferencia de las renovables, los cultivos energéticos “almacenan” energía, y se pueden utilizar, ya no sólo para los vehículos a motor, sino para abastecer la demanda eléctrica en picos de subida o para llevar energía y/calor allá donde de otra forma no sería posible.
- Porque su cultivo se puede realizar en cualquier área geográfica con cualquier condición climática, debido a la cantidad de tipos de oleaginosas existentes. Este hecho aporta una gran disponibilidad y superficie de cultivo.
- Porque su cultivo regenera el entorno rural y dan posibilidades de trabajo a los países subdesarrollados o en vías de desarrollo, aportándoles nuevos ingresos y formas de subsistencia, además de dotarles de infraestructuras sanitarias y sociales para el desempeño de su actividad.
- Porque mejora la eficiencia de los cultivos. La producción de biodiesel supone una alternativa de uso del suelo que evita los fenómenos de erosión y desertificación a los que pueden quedar expuestas aquellas tierras agrícolas que, por razones de mercado, están siendo abandonadas por los agricultores. Porque, además, se puede utilizar biodiesel para alimentar la maquinaria agrícola.
- Reutilización de aceites o grasas de freidurías mediante recogida (incluso en las casas particulares) y de este modo hacer un favor al medio ambiente al no ir aceites a ríos, mares, depuradoras, pues las grasas y aceites siempre flotan en las aguas y evitan la oxigenación de las mismas (1 litro de aceite contamina 1000 litros de agua); además el biodiesel tiene alta biodegradabilidad y un efecto positivo en el Ciclo del carbono. En España, plantas como la de Albabio en Nijar (Almería), produce anualmente 6.000 toneladas de biodiesel a partir de aceites vegetales usados.



- Los gobiernos de todo el mundo creen en este sistema para la reestructuración de sus sociedades, y por ello, han desarrollado leyes y normativas para que se cumplan planes de desarrollo de la biomasa, y en concreto, de los cultivos energéticos.

Bien, hasta aquí las ventajas, pero cuál es la contraprestación, cuál es el precio que habrá que pagar por ellas. Estas preguntas vienen acompañadas recogidas en la siguiente: ¿Por qué no usar cultivos energéticos?

- Porque los cultivos energéticos que consumen aceites vegetales comestibles, que son la mayoría, incrementan el precio de éste y, al desplazarse la producción de otras materias primas básicas en zonas de vocación agrícola, se merma la cantidad de los demás alimentos disponibles para la población. Quemar comida, o dejar de producirla para dedicar el terreno a cultivos energéticos, cuando la gran mayoría de la población del planeta pasa hambre supone un dilema ético de gran calado a nivel individual y colectivo.
- Porque si se considera el ciclo de vida del producto, se consume energía fósil, además de que la combustión del biodiesel, aunque en menor medida, sigue siendo contaminante.
- Porque en busca de nuevas áreas de cultivo se aumenta de deforestación en áreas frágiles como la selva amazónica, donde el cultivo de caña de azúcar para producción de etanol ya ha destruido un número incalculable de hectáreas. Esto conlleva la destrucción de sistemas naturales, la pérdida de biodiversidad y una reducción en la absorción de CO<sub>2</sub> mucho mayor que la que nos ahorramos con la producción de biocombustibles.
- Porque el cambio global hacia un sistema energético sostenible ha de pasar por un reducción drástica en el consumo energético humano, no por la simple sustitución del carburante. Aún así, cultivando un área importante del total de superficie cultivable en el mundo no conseguiremos abastecer el actual consumo de carburante a nivel mundial y la previsión de crecimiento de éste Sólo conseguiremos, que éste, en vez de frenarse, siga aumentado al disponer del sustento de éstos cultivos energéticos.
- Porque el cultivo a gran escala de cultivos energéticos requiere enormes extensiones de cultivos y poca mano de obra debido a la utilización de máquinas recolectoras, lo cual no responde a la creación de zonas rurales equilibradas, sino simples campos de cultivos kilométricos sin casi nada alrededor.
- Porque existen enormes intereses de multinacionales, así como de otras organizaciones como la OPEP, cuyas acciones tienen poder de decisión en los

gobiernos y confederaciones de naciones, y cuya principal motivación responde a cuestiones económicas.

- Porque la salida al mercado de la glicerina, al ser éste un mercado saturado, es inviable y representará una amenaza ambiental para ríos, arroyos y otros cuerpos de agua en caso de que se considere como residuo.
- Porque el suelo es un factor que usualmente no se tiene en cuenta, pero cuando realizamos agricultura intensiva nos exponemos a una roturación intensiva, al mayor aporte de fertilizantes, plaguicidas y compost en cantidad incontrolada.
- Por el impacto en los recursos hídricos, teniendo en cuenta que el agua es quizás el más importante de los recursos de la naturaleza y que de su mala gestión o desabastecimiento depende la salud y vida de todos.

Hipócrita es maldecir el biocombustible cuando la mayoría de los detractores utilizan combustibles fósiles en su vida diaria, muchas de las veces directamente, y si es indirectamente, se regocijan de sus beneficios sin percatarse de donde proceden; si bien, también es cierto, que por otra parte, es una falta total de respecto a la comunidad científica aquellos estudios que, amparados por intereses de compañías, en busca de ayudas a la investigación, o por simple adhesión a una moda, responden con información sesgada a la verdadera realidad de los fenómenos. No dejemos que la mentira se extienda, lo científico siempre ha de acercarse a lo objetivo, a lo exacto. La ingeniería supone la herramienta de llevar lo exacto a lo práctico. Pensemos en lo ideal e intentémoslo. Por eso, a continuación nos centraremos en abordar las posibles limitaciones del biodiesel y soluciones para que los cultivos energéticos supongan una verdadera alternativa económica, ecológica, y sobre todo, socialmente sostenible.

#### ¿Qué requisitos deberíamos exigir a los cultivos agrícolas energéticos?

- Utilización de biomasa no comestible para cultivos energéticos, es decir, no utilizar cultivos alimentarios para la producción de biodiesel. Para ello es necesario centrar la investigación en otros modos de explotación y materias primas:
  - Utilización de cultivos no alimentarios, como el cardo, del que se han venido sucediendo investigaciones en los últimos tiempos [5].
  - Utilización de las otras partes no comestibles del vegetal, como paja, hojas y cáscaras para la producción de los biocombustibles.
  - Nuevas tipos de biomasa como las algas. Algunos estudios auguran un prometedor futuro para ellas. La planta de Greenfuels en Phoenix [28] utiliza algas de rápido crecimiento que absorben gran cantidad de CO<sub>2</sub> para producir, en teoría, hasta 45.000 litros de biodiesel por hectárea al año. No

en vano, esto es lo que siempre ha sucedido en el fondo del mar, simplemente sería trasladarlo a su producción terrestre.

■ Utilización de la biomasa para, mediante incineración, obtener energía eléctrica, como por ejemplo, desarrollan en los países escandinavos.

- Selección de áreas de cultivo. Nunca destruir superficie de masa vegetal pues se destruyen ecosistemas naturales. Intentar explotar tierras marginales y pobres con escasos rendimientos, zonas en proceso de desertificación, ...
- Reutilización de aceites vegetales o animales usados procedentes de freidurías, R.S.U (Residuos sólidos urbanos), o procesos industriales, ...
- Mejora de la agricultura intensiva actual: evitar el uso abusivo de suelo, el empleo masivo de pesticidas y fertilizantes, el despilfarro de agua,... en este sentido, debería de existir un criterio para promover con primas y ayudas sólo a los cultivos energéticos basados en la agricultura de conservación o ecológica.
- Desarrollar el transporte ecológico, como que la flota de vehículos destinados al transporte público sean alimentados con biocombustibles en caso de que no pudieran serlo con hidrógeno u otras formas de energía no contaminantes. Otro punto interesante sería utilizar el biodiesel en vehículos destinados al transporte de mercancías.

Como conclusión general del apartado se pueden comentar varios aspectos. Primero es necesaria una discusión sobre la fisonomía de las estructuras energéticas y sociales que sustentan el mundo en el que vivimos. La concienciación forma parte del proceso. La mera sustitución de los combustibles fósiles por biocombustibles no es útil si no se reduce el consumo energético actual y su ritmo de crecimiento. Además para igualar la producción de combustibles fósiles el área de cultivo dedicada a cultivos energéticos sería inviable por los temas ya comentados de encarecimiento y desabastecimiento de alimentos básicos, por lo que las principales alternativas que se nos ofrecen es una reducción del consumo y una mejora de la obtención de los biocombustibles, ya sea utilizando cultivos no alimentarios en zonas de bajo rendimiento o aisladas, investigando nuevas materias primas, como las algas y el cardo, utilizando todos los aceites usados mediante redes de reciclaje, ...

# CAPÍTULO IV: CONCLUSIONES

---

## 12. CONCLUSIONES

### 12.1 Resumen del proyecto

Se ha realizado un estudio sobre la tecnología utilizada para la obtención de biodiesel. El documento final pretende combinar un enfoque divulgativo con el rigor científico. A partir de una revisión del estado del arte se ha expuesto la importancia actual de la biomasa, y en concreto, del papel de los biocarburantes en el presente y el futuro, y se ha explicado el ciclo de vida del biodiesel procedente del aceite de las semillas de la colza, un cultivo corriente en Europa. A partir de ese punto el estudio se centró en el proceso de transesterificación o de conversión de los ácidos grasos en metilésteres. Se definieron la reacción química, los reactivos y productos, las variables y el proceso que llevaríamos a cabo.

En una segunda parte del trabajo se desarrolló mediante la herramienta informática Mathcad un programa en el que se estudiaron las propiedades de la mezcla en el reactor, el proceso químico, la transferencia de calor, y los equipos necesarios de provisión de calor y agitación. Los resultados obtenidos concuerdan con los estudios revisados. La reacción se detiene a los diez minutos alcanzando niveles de conversión en torno al 80%. La versatilidad de desarrollar un programa informático es que permitió estudiar el comportamiento del proceso para diferentes supuestos, por lo que analizamos las variaciones del sistema al cambio de temperatura de reacción, de ratio molar de metanol en la mezcla y de constantes cinéticas.

Por último, se continuó con la revisión bibliográfica en cuestiones como la compatibilidad desde el punto de vista mecánico del nuevo combustible respecto al anterior, así como la diferencia de emisiones entre ambos. El biodiesel, se comprobó, es un combustible mucho más limpio que el diesel normal. Así mismo también se realizó un balance energético de todo el proceso. Se finalizó abordando las cuestiones más controvertidas respecto al desarrollo de los cultivos energéticos, contraponiendo pros y contras y aportando las posibles soluciones para satisfacer a todos los agentes involucrados.

## 12.2 Posibles líneas de investigación futuras

Éste estudio es simplemente un primer acercamiento a la tecnología del biodiésel para la producción a pequeña escala. Sin duda deja la puerta abierta a numerosas acciones futuras que resumimos a continuación:

- Profundizar en los siguientes apartados del presente estudio
  - Revisión de las propiedades de la colza (productividad) y del aceite de colza.
  - Obtención de las constantes cinéticas óptimas para la transesterificación del aceite de colza.
  - Desarrollo propio de un balance energético completo para el aceite de colza.
- Revisiones tecnológicas pues es un tema en constante evolución, con numerosos estudios que salen a la luz constantemente
- Estudios para otras materias primas, sobre todo, aquellas que no supongan una competencia con cultivos alimentarios, como por ejemplo, las algas o el cardo.
- Montaje del reactor en el laboratorio:
  - Obtención de resultados empíricos para comparar con los teóricos del proceso (tiempo de conversión, pérdidas por transferencia de calor, ...)
  - Análisis de las propiedades del biocombustible obtenido
  - Análisis de emisiones del biocombustible obtenido mediante una prueba con un vehículo de combustión interna tipo diesel.
  - Implantación de una práctica de laboratorio para alumnos de cursos superiores o máster, para que puedan elaborar y analizar ellos mismos un biocarburante.

El interés de este tema, desde el punto de vista académico estriba en que la transesterificación abarca ramas de la ciencia relacionadas con la química, la biomasa, la combustión o los procesos industriales. Desde el punto de vista económico, no sobra comentar que la escasez del petróleo y los incentivos fiscales hacen de los biocombustibles un gran mercado en el que entrar y desde el punto de vista social, supone una lucha entre continuar con nuestras formas de vida y el dilema ético de utilizar cultivos para generar combustible. Esperamos sinceramente que el interés por este materia siga en aumento en los próximos años, pues su desarrollo puede llevar a alternativas interesantes en el nuevo horizonte energético.

### 12.3 Agradecimientos

A mi tutor, Ulpiano Ruiz-Rivas, por creer en la originalidad de los alumnos, por su ánimo y excelente trato. Su exigencia sólo hizo aumentar mis esfuerzos y conseguir que mejorase mis resultados.

Al profesor Antonio Soria, por su paciencia y habilidad. Sin su granito de arena este castillo no se habría terminado.

A mi familia, por su incondicional apoyo y confianza en mis posibilidades.

A la Universidad Carlos III de Madrid, por su concepto de enseñanza.

A todos los que han hecho del periodo de realización de este proyecto el mejor tiempo de mi vida, en especial, a mis amigos y a aquellos que con cariño me acogieron durante este año.

# BIBLIOGRAFÍA

---

## **Libros consultados**

- [1] Projet de fin d'études: Caractérisation énergétique des combustibles issus de la biomasse. Laura Feijóo García. Universidad Carlos III de Madrid e INSA de Rouen (Francia). Julio 2007.
- [2] Fundamentos de transferencia de calor. Frank P. Incropera y David P. DeWitt. Cuarta Edición. Prentice Hall. 1999.
- [3] Mecánica de Fluidos. Frank M. White. Quinta Edición. Mc Graw Hill. 2004.
- [4] El minilibro de los reactores químicos. O. Levenspiel. Enero 2002.
- [5] Los biocombustibles. M. Camps, F. Marcos. Mundiprensa. 2002.

## **Recursos electrónicos**

- [6] Biodiesel production, a review. Ma and Hanna. University of Nebraska. Bioresource technology. 1998
- [7] Análisis de ciclo de Vida de Combustibles alternativos para el transporte. Fase II: Análisis de ciclo de vida comparativo de Biodiésel y Diésel. CIEMAT. Ministerio de Medio Ambiente. España. 2006.
- [8] A Second Order Kinetics of Palm Oil Transesterification. Leevijit. University Prince of shogkhla, Thailand. Joint International conference on SEE. 2004.
- [9] Production biodiesel through optimized alkaline-catalyzed transesterification of rapeseed oil. Rashid y Anwar. Pakistan. Fuel nº87. 2008.
- [10] Evaluación técnico-económica de la introducción de biocarburantes en España a partir de cultivos energéticos. Felipe Manuel Campo Heredero. ICAI. 2006.
- [11] Technical aspect of biodiesel production by transesterification – a review. Meher et al. Renewable and Sustainable energy Reviews 10. 2006.
- [12] Opciones para la producción de biodiésel en el Perú. José Calle. Intermediate Technology Development Group (ITDG), La Molina National Agrarian University (UNALM). Mosaico científico 2. 2005.
- [13] Comercial Godó. Anexos de propiedades de Hidróxido de Potasio y Metanol.



- [14] Modelización matemática de la reacción de transesterificación. Díaz y Sotolongo. Univ. Oriente. Tecnología Química, Vol 27, Num 3, 2007.
- [15] Cultivo de la colza en Navarra. Instituto Técnico y de Gestión Agrícola de Navarra. 2005
- [16] Biofuels for transportation. Worldwatch Institute. Junio 2006.
- [17] Biodiesel. Una revisión del desempeño mecánico y ambiental. Agudelo, Benjumea, Meneses, Bayer. Universidad del Norte. Ingeniería y Desarrollo, Num 13, pags 1-14, 2003.
- [18] Kinetics of Palm Oil Transesterification in a Batch Reactor. Darnoko and Cheryan. University of Illinois. JAOCS, Vol 77, Num 12, 2000.
- [19] Progress and recent trends in biofuels. Demirbas. Turkey. Progress in Energy and Combustion Science, Num 33, pags 1-18, 2007.
- [20] Adecuación Tecnológica a la producción de biodiesel. Ministerio de planificación y desarrollo. Universidad Mayor de San Andrés. Bolivia 2007.
- [21] Propiedades y características del diesel y biodiesel de Wearcheck Ibérica.
- [22] Modelling Chemical Kinetics of Soybean Oil Transesterification Process for Biodiesel Production: An Analysis of Molar Ratio between Alcohol and Soybean Oil Temperature Changes on the Process Conversion Rate. Wenzel, Tait, Módenes, Kroumov. Brazil. Bioautomation, Num 5, pags 13-22, 2006.
- [23] Possible methods for biodiesel production. Marchetti. Argentina 2005. Renewable and Sustainable Energy Reviews, Num 11, Pags 1300-1311, 2007.
- [24] Energy production from biomass (part 2) - conversion technologies. McKendry. Bioresource Technology Num 83 Pags 47–54, 2002

### **Otros recursos electrónicos**

- [25] AgroRADAR (Red Agroeconómica De Administración de Recursos). Ing. Agr. Carlos Coma, Nelson Alejandro y Beatriz Allan.
- [26] Proceso para la producción de biodiesel (metilester o ésteres metílicos de ácidos grasos). Descripción, materias primas y servicios necesarios. Larosa. 2001.
- [27] U.S. EPA, "*A Comprehensive Analysis of Biodiesel Impacts on Exhaust Emissions*". Draft Technical Report, October 2002.

## **Otras fuentes**

- [28] National Geographic España, Vol 21, Num 5, pags 11-31. Noviembre 2007.
- [29] Operaciones básicas en la ingeniería química. Granger Brown. La Habana, Edición Revolucionaria. Cuba 1965.
- [30] Unit operations of chemical engineering. McCabe. Smith. Parriot. MacGraw Hill. New York. 1993.
- [31] Liquid Mixing and process in stirred tanks. Reinhold Publishing Corp. New York. 1966.
- [32] Mixing. Nagata. Jonh Wiley & Sons. New York 1975
- [33] Diseño de una planta de biocombustibles. Izquierdo y Gallardo. Proyecto de la asignatura Oficina técnica de Ing. Téc. Industrial Mecánica impartida por la profesora Susana Jiménez. Universidad Carlos III de Madrid. 2007.
- [34] Soya & Oilseed. Bluebook. Soyatech.2007
- [35] Biodiésel. El manual completo. Martin Mittelbach y Claudia Remschmidt. 2007.

## **Normativa y leyes**

- [36] Protocolo de Kyoto
- [37] Normativa Europea
- [38] Report EUR 20279 EN de la Comisión Europea. Mayo 2002.
- [39] Estrategia de la UE para el biodiesel
- [40] Real Decreto 61/2006

## **Sitios de Internet**

[http://www.europa.eu/index\\_es.htm](http://www.europa.eu/index_es.htm)

<http://www.biodieselpain.com>

<http://www.biocombustibles.es>

<http://www.apbd.es/>

<http://www.gotaverde.org/portal/>

<http://www.energías-renovables.com>

<http://www.uidaho.edu/bae/biodiesel>

[http://www.zoetecnocampo.com/Documents/biodie\\_lar](http://www.zoetecnocampo.com/Documents/biodie_lar)

<http://www.journeytoforever.org/es/biocombustibles.html>

## ANEXOS

### ANEXO I: TABLAS DE COMPOSICIÓN DE ACEITES Y OLEÍNAS DE ORIGEN VEGETAL

ACEITES Y OLEINAS DE ORIGEN VEGETAL							
Perfil Ac. Grasos (% Grasa verdadera)		ALGODÓN	SOJA	GIRASOL	COLZA	MAIZ	OLIVA
	C<14	-	-	-	-	-	-
Mirístico	C14:0	1,0	tr.	-	tr.	tr.	tr.
Palmítico	C16:0	23,8	10,1	6,1	5,0	10,7	10,0
Palmitoleico	C16:1	1,0	tr.	tr.	tr.	<1,0	tr.
Estearico	C18:0	2,5	4,5	4,0	2,0	2,4	3,5
Oleico	C18:1	18,8	22,4	22,5	57,5	27,1	79,0
Linoleico	C18:2	50,2	53,0	62,2	20,5	55,8	6,3
Linolénico	C18:3	tr.	7,8	<1,0	8,5	1,0	tr.
	C≥20	tr.	1,1	1,1	4,6	<1,0	tr.
Comp. Química % en masa							
C		77.7	78.3		77.9		
H		11.7	11.3		11.7		
O		10.9	10.3		10.4		
Características							
Índice de Yodo		106	130	132	98	120	85
Título		35	21	18	13	18	23
Ind. Saponificación		194	192	191	172	190	190
Saturad./Insaturad.		0,40	0,18	0,14	0,10	0,16	0,18

tr. = trazas

Fuente: FEDNA

## ANEXO II: PROPIEDADES DE ALGUNOS ACEITES VEGETALES PARA LA PRODUCCIÓN DE BIODIÉSEL EN COMPARACIÓN CON EL DIÉSEL TRADICIONAL

	Colza	Copra	Algodón	Palma	Soja	Girasol	Gasóleo
Kg.oil/hectarea	655	1590	1000	5000	375	800	
Densidad	0.916	0.915	0.915	---	0.916	0.924	0.835
Viscosidad (cSt) a tmp							
20°C	77.8	-	69.9	-	-	65.9	5.1
37,8°C	42	29.8	35.9	-	28.5	-	
50°C	25.7	-	24.8	28.6	-	34.9	2.6
80°C	11.0	-	-	12.5	-	-	
100°C	-	6.1	8.4	8.3	7.6	-	
Punto de fusión (°C)	0 -2	20 28	0 -4	23 27	-12 -29	-6	-12
Número de cetano	44 51	40 42	35 40	38 40	36 39	33	45 52
PCI (MJ/kg)	37.2	37.4	36.8	37.4	39.4	34.1	41-45.2
Residuo carbonoso %	0.25					0.42	0.15
Azufre %	0.0001			0.03	0.02	0.01	0.5

*Fuente: Datos obtenidos de la Comisión Europea (1994).*

*Observaciones: [10] estudia el rendimiento tn/ha de colza para la UE en el año 2004 y nos da unos valores mucho más elevados, de media, 2,87 tn/ha cultivada y para España 1,5 tn/ha.*

### ANEXO III: BALANCE ENERGÉTICO PARA DISTINTOS TIPOS DE ACEITES PARA LA PRODUCCIÓN DE BIODIÉSEL

KJ combustible input/ KJ de biocombustible output	<i>Balance Energético</i>
Aceite usado	5-6
Aceite de Girasol	0,76 - 2,5
Aceite de colza	1,5 - 4 (utilizando la paja)
Aceite de palma	9
Aceite de soja	2,5-3
Diésel	0,8 - 0,9

*Fuente: Biofuels for transportation y National Geographic Spain*

*Observaciones: Nuestro balance energético de la colza se desarrolla en el apartado 11.3 del proyecto.*

**ANEXO IV: RESUMEN DE LAS PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DEL  
ACEITE DE COLZA REFINADO**

Características		Unidades	ACEITE DE COLZA	
Peso molecular medio		kg/kmol	878	
	C<14	%	0	
Mirístico	C14:0	%	0	723,4 Kg/Kmol
Palmítico	C16:0	%	5	807,29 Kg/Kmol
Palmitoeico	C16:1	%	0,5	787 Kg/Kmol
Estearico	C18:0	%	2	891,45 Kg/Kmol
Oleico	C18:1	%	62,0	885,4 Kg/Kmol
Linoleico	C18:2	%	20	882,36 Kg/Kmol
Linolénico	C18:3	%	7,5	882,32 Kg/Kmol
	C>=20	%	0	
Densidad		kg/l	0,907 – 0,923	
Viscosidad a 20°C		cSt	68 - 73	
Viscosidad a 50°C		cSt	25.7	
Punto de fusión		°C	0	
Número de cetano		---	44-51	
Proporción de aceite		%	39	
Índice de acidez		mg KOH/g	0,2	
Indice de Yodo		---	106 - 118	
Título		---	35	
Ind. Saponificación		---	180 - 200	
Insaponificable		%	1 (Máx)	
Saturad./Insaturad.		---	0,40	
Indice de peróxido		miliequiv. de Oxígeno/kg"	Máx: 10,0	
Rendimiento		%	38 - 45	

*Fuente: Traquisa Comercial. Ficha técnica del aceite de colza refinado.*

*Observaciones: Las diferencias existentes entre éstos datos y los del Anexo II se encuentran en que ésta es una tabla de aceite de colza ya refinado y de calidad comercial.*



**ANEXO V: COMPARACIÓN ENTRE EL ÉSTER METÍLICO DE ACEITE  
DE COLZA Y EL DIESEL**

<b>Propiedades</b>	<b>Ester metílico de aceite de colza</b>	<b>Diesel (ONORM C 1104)</b>
Densidad (kg/dm <sup>3</sup> )	0,87 - 0,89	0,84 - 0,87
Temp. de inflamación (°C)	100	56
Energía (MJ/l)	33,1	35,4 - 37,2
Índice de cetano	48-62	± 50
Índice de Yodo	94 – 113	---
Viscosidad (mPa.s a 20°C)	6 - 9	4 - 8
Residuo carbonoso	0.02	0,15
Contenido de azufre (%)	0,002	0,29

*Fuente: Biofuels Comisión Europea (1994) y Biodiésel Spain*

## ANEXO VI: PROPIEDADES REQUERIDAS POR EL BIODIÉSEL SEGÚN ESTÁNDARES INTERNACIONALES

<b>Propiedades</b>	<b>Unidades</b>	<b>Valores</b>	<b>Norma</b>
Densidad a 15°C	g/cm <sup>3</sup>	0.860-0.900	ISO 12185
Viscosidad cinemática (a 40°C)	cSt	1.9-6.0	ISO 3104
Punto de inflamación	°C	130	ISO 3679
POFF (punto de obstrucción de filtro frío)	°C	Usuario	*
Punto de nube	°C	Usuario	*
Azufre	ppm	0.05 máx	ISO 14596
Residuo Carbonoso	%	0.05 máx	ISO 10370
Agua y Sedimentos	%	0.05máx	*
Estabilidad/Oxidación	Horas	6 mín	*
Destilación 90%	°C	360 máx	*
Contaminación total	mg/Kg	24 máx	EN 12662
Corrosión al cobre	**	Nº 3 máx	ISO 2160
Cenizas Saturadas	%	0.02 máx	ISO 3987
TAN	mg KOH/g	0.80 máx	EN 14110
Metanol	%	0.2 máx	EN 14105
Monoglicéridos	%	0.8 máx	EN 14105
Diglicéridos	%	0.2 máx	EN 14105
Triglicéridos	%	0.2 máx	EN 14105
Glicerina Libre	%	0.020 máx	EN 14105
Glicerol total	%	0.240 máx	EN 14105
Contenido en Éster	%	96.5 mín	EN 14103
Éster metílico del ác.linoleico	%	12 máx	EN 14103
Ésteres metílicos poli-insaturados	%	1 máx	Sin norma
Índice de Yodo	---	120 máx	EN 14111
Fósforo	mg/Kg	10 máx	EN 14107
Sodio + Potasio	mg/Kg	5 máx	En 14108
Grado de cetano (capacidad autoignición)	---	47 mín	ISO 5185

\* Las normas marcadas corresponden con otro tipo de normas ajenas a ISO o EN, como ASTM (Norteamericana) e IP usadas también en la industria

\*\* Tablas

*Observaciones pertinentes: El biodiesel obtenido, para cumplir las normas ASTM y la europea 14214 no debe contener humedad superior al 0,05% ni restos de metanol (en la tabla pone 0.2% máximo). Para ello se aprovecha el calor latente del biodiesel alcanzado en la transesterificación y se recupera el metanol por destilación, ya que en caso de no realizarlo nos daría un control analítico no conforme a las normas descritas*

## CONTENIDO DEL SOPORTE INFORMÁTICO ADJUNTO

---

El CD adjunto contiene el proyecto en formato WORD y PDF, para su mejor visualización. Así mismo, se adjuntan la representación del reactor en un archivo de Solid Edge y los archivos de Mathcad, Biodiesel (que engloba los subprogramas Propiedades, Dimensionamiento, Estudio sobre la transferencia de calor, Agitador eléctrico y Equipo de calentamiento), Transesterificación (donde se desarrolla la reacción química) y Transesterificación para análisis de sensibilidad (donde se puede comparar resultados entre diferentes parámetros). También se incluyen los catalogados en el apartado bibliografía como *Recursos electrónicos*.

